

SÉRIE A, N° 1822

N° D'ORDRE : 2688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Niuta WINTER-KLEIN

Ingenieur-Opticien

1^{re} THÈSE. — EFFETS DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DU VERRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :
DÉVITRIFICATION DU VERRE.

Soutenues le 8 juillet 1938, devant la Commission d'examen.

MM. CH. FABRY *Président.*

M. GUICHARD
E. DARMOIS } *Examineurs.*

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1938

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Niuta WINTER-KLEIN

Ingénieur-Opticien

1^{re} THÈSE. — EFFETS DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DU VERRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :
DÉVITRIFICATION DU VERRE.

Soutenues le 8 juillet 1938, devant la Commission d'examen.

MM. CH. FABRY *Président.*

M. GUICHARD }
E. DARMOIS } *Examineurs.*

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur - 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD
LAPICQUE.

G. BERTRAND
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN . . .	T	Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique	De BROGLIE . . .	T	Théories physiques.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure	CHRÉTIEN . . .		Optique appliquée.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physiques.	P. JOB		Chimie générale.
J. DRACH . . .	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE . . .		Physique du Globe.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD . . .	T	Biologie expérimentale.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	COMBES	T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	PÉRÈS		Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY .		Pétrographie.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
H. BÉNARD . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
A. DENJOY . . .	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
L. LUTAUD . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH . .	T	Physique.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT . . .	T	Physique théorique et Physique céleste.	GROZE		Recherches Physiques.
E. DARMOIS . . .	T	Enseignement de Physique	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. DEBIERNE . . .	T	Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DUFOUR . . .	T	Physique (P. C. B.).	VALIRON		Mathématiques générales.
L. DUNOYER . . .		Optique appliquée.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER . .	T	Chimie biologique.	F. PERRIN		Théories physiques.
ROBERT-LÉVY . .	T	Physiologie comparée.	VAYON		Chimie organique.
E. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).	G. DARMOIS . . .		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Henri VILLAT . .	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON	T	Biologie maritime.
Ch. JACOB	T	Géologie.	AUBEL		Chimie biologique.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.	J. BOURCART . . .		Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON . .	T	Astronomie.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.	CABANNES		Enseignement de l'Physique.
			GRASSÉ		Biologie animale (P. C. B.).
			PRÉVOST		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE
DE MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

M. CH. FABRY

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

*Hommage de ma profonde gratitude et de mon
affectueux respect.*

Je tiens à exprimer à M. Albert ARNULF, chef des travaux à l'Institut d'Optique, toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour ses suggestions et conseils, qui m'ont constamment guidée, et pour son aide, qui m'a permis de vaincre plus d'une difficulté.

Je remercie très sincèrement tous les collaborateurs de l'Institut d'Optique pour l'accueil sympathique et cordial qu'ils m'ont toujours réservé et particulièrement M. R. GUÉRIAU pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu m'apporter dans les mesures de dilatation.

EFFETS DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DU VERRE

INTRODUCTION

La trempe, ses avantages et ses inconvénients, ainsi que la nécessité de recuire le verre pour les usages de précision ont sollicité de nombreuses recherches.

Deux caractères très apparents dans un verre trempé ont d'abord attiré l'attention : du point de vue optique, la biréfringence ; du point de vue mécanique, l'accroissement de résistance au choc, ainsi que le caractère de la cassure, qui a lieu par éclatement. Très rapidement les deux phénomènes ont été expliqués par l'existence au sein du verre de tensions engendrées pendant le refroidissement. L'explication classique de leur naissance est la suivante : la conductibilité thermique du verre est mauvaise, et sa viscosité élevée rend malaisé l'échange de chaleur par convection. Si donc on refroidit un bloc de verre sans prendre de précautions spéciales, l'écorce extérieure se trouve solidifiée, pendant que l'intérieur liquide est encore à une température élevée. En se solidifiant à leur tour, les couches internes tendent à se contracter et, maintenues par l'enveloppe extérieure solide, se trouvent soumises à des tensions.

Par la suite, on a attribué à ces tensions la cause de tous les phénomènes présentés par un verre trempé. Certains de ces phénomènes s'y rattachent directement : tel le changement de certaines propriétés mécaniques, comme la dureté, qui s'explique bien par la contraction des couches externes ; telle la biréfringence, puisqu'on sait qu'un verre, même parfaitement homogène, comprimé devient biréfringent. C'est d'ailleurs la biréfringence qui sert dans la pratique à caractériser et à mesurer la trempe.

D'autres particularités du verre trempé ont été reliées à des tensions, bien que leurs relations avec celles-ci semblent moins simples et que souvent on n'ait pu donner aucune interprétation plausible à ces relations. Ce sont par exemple les changements de certaines constantes physiques, comme l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation, etc.

On a considéré pendant longtemps un verre dépourvu de tensions comme non

trempe. Un traitement thermique destiné à obtenir un tel verre est appelé recuit. On identifiait donc un verre recuit à un verre sans tensions et tous les travaux anciens ayant pour but d'améliorer la qualité du verre ne tendent qu'à la suppression des tensions.

Cependant des travaux effectués depuis une quinzaine d'années sur l'état vitreux en général et sur le verre en particulier ont mis au clair des phénomènes de nature physico-chimique, qui semblent indiquer que le problème de la trempe est bien trop complexe pour que les tensions seules l'expliquent complètement.

Il m'a donc paru intéressant d'entreprendre une revision de ce problème et c'est elle qui fait l'objet de cette thèse.

J'étudie d'abord, dans le chapitre I, les défauts que l'on attribue à un verre trempé dans ses emplois optiques et je cherche à reconnaître si les tensions peuvent expliquer les résultats obtenus. Cette explication paraissant nettement insuffisante, j'essaie dans le chapitre II d'élargir la notion de la trempe par une étude plus détaillée des phénomènes physico-chimiques qui accompagnent le recuit et le refroidissement du verre.

Je tente également de coordonner ces phénomènes et de trouver dans leur ensemble une explication plus complète et plus cohérente des expériences qui ont servi de point de départ à ce travail.

HISTORIQUE

Berndt dans l'article (1) : « L'influence des tensions sur les propriétés du verre optique », résume les travaux parus sur ce sujet jusqu'à 1920. Il souligne le changement des constantes caractéristiques en fonction du traitement thermique que le verre a subi, et tâche d'exprimer les différences observées en unités de différence de chemin optique. Les variations maxima pour la résistance électrique, le module d'élasticité, le coefficient de dilatation atteignent, d'après Berndt, 15% ; pour l'indice de réfraction la variation touche la 3^e décimale. Ce sont donc des changements très importants, qu'il est impossible de négliger dans l'emploi d'un verre, comme le souligne Berndt à la fin de son article. Il ajoute qu'il résulte de son travail que la détermination d'une constante d'un verre n'est valable que pour un recuit déterminé.

Parmi les travaux d'ordre pratique, ayant pour but d'améliorer la qualité du verre, le plus remarquable est celui de Williamsen et Adams (2) (1919, 1922). Ils ont fait une étude très attentive des causes qui provoquent la naissance des tensions.

Prenons un bloc de verre, à une température quelconque dans le domaine où il se comporte comme un solide, et refroidissons-le. Des tensions naissent sous l'influence du gradient de température dans sa masse, et disparaissent avec lui. On les appelle les tensions passagères. Prenons maintenant le même bloc de verre à une température pour laquelle il est plastique. Pendant le refroidissement, les tensions qui naissent disparaissent aussitôt malgré le gradient de température qui subsiste. Si on conduit par la suite le refroidissement avec une vitesse suffisamment grande, le verre passe de l'état plastique à l'état solide, avec le gradient de température dans sa masse et sans tensions. Celles-ci apparaissent au moment où le gradient de température disparaît et le verre étant déjà solide, elles ne peuvent plus se relâcher. Ces tensions sont appelées tensions permanentes. En se basant sur ces consi-

(1) *Zeits. f. Instrumentenk.*, 40 (1920), pp. 20, 37, 56, 70.

(2) *Journal of the Franklin Institute*, 190 (1920), pp. 216, 597, 835. *J. Opt. Soc. of Amer.*, 4 (1920), p. 213. *Phys. Rev.*, 14 (1919), p. 99. *J. Wash. Ac. Sc.*, 9 (1919), p. 609. *Revue d'Optique*, 1 (1922), pp. 184, 363.

dérations, Williamson et Adams ont étudié et mis en équation la vitesse de relaxation des tensions, lors d'un recuit.

Ils ont également étudié la température propice à cette relaxation dans la pratique et ont donné, entre autres, la solution des deux problèmes suivants :

1° Comment conduire le recuit pour réduire les tensions au minimum ?

2° Quelle est la vitesse maximum avec laquelle on peut refroidir un bloc de verre sans risquer l'éclatement ?

Ce travail a été complété par Gehlhoff et Thomas ⁽¹⁾ (1925), qui ont précisé la notion de la température la plus avantageuse pour le recuit. Enfin Hampton ⁽²⁾, dans son travail qui date de la même époque, discute les différents facteurs du recuit et donne des tables des parties des tensions passagères qui se transforment en tensions permanentes, en fonction de la viscosité.

Mais déjà d'autres particularités d'un verre refroidi rapidement commencent à attirer l'attention.

Lafond ⁽³⁾ (1922) a observé une anomalie qui se présente dans la dilatation du verre lorsque la température varie. A une température déterminée, qui d'après Lafond est située pour différents verres entre 400° et 600° C. le coefficient de dilatation croît brusquement.

Cette anomalie a été étudiée en détails par Le Châtelier ⁽⁴⁾, qui a trouvé un phénomène analogue dans la variation de la chaleur spécifique.

En comparant les courbes obtenues avec les courbes correspondantes pour le soufre, il constate qu'elles sont analogues. Admettant donc que la cause soit la même dans les deux cas, il suppose pour le verre l'existence de deux variétés allotropiques : une α stable aux températures basses, l'autre β stable aux températures élevées.

Lebedeff ⁽⁵⁾, dans un travail devenu classique, souligne l'importance, du point de vue des applications pratiques, des anomalies présentées par le verre refroidi rapidement. Il les attribue aux variations de structure moléculaire du verre, qui se produisent sans qu'il y ait changement de composition chimique, et sont dues très probablement aux transformations de la molécule SiO_2 . Ces variations ont la propriété de pouvoir être éliminées par un traitement thermique approprié, comme d'ailleurs les tensions.

Cet auteur a fait une étude systématique de l'influence du passé thermique sur

(1) *Zeitschrift für Technische Physik*, (1925), p. 333-338.

(2) *Optical Soc. Trans.*, 26-1, pp. 14-26. *Optical Soc. Trans.*, 27-3, pp. 161-179, Disc. 179-180 (1925-26).

(3) Lafond. *C. R.*, t. 2 (1922), p. 955.

(4) Le Châtelier. *C. R.*, t. 2 (1924), p. 517. *Annales de physique*, t. 3 (1925), p. 1.

(5) *Revue d'Optique*, 5 (1926), p. 1.

l'indice de réfraction d'un verre ⁽¹⁾, en se plaçant dans des conditions où les tensions n'interviennent pas ⁽²⁾.

D'ailleurs l'effet des tensions seules sur l'indice de réfraction du verre est connu par la théorie de Neumann, qui établit la formule suivante, valable pour un échantillon mis sous forme d'un parallélépipède de faible épaisseur :

$$\frac{\Delta n}{\Delta B} = C$$

Δn , variation de l'indice entre deux points de l'échantillon ;

ΔB , variation de la biréfringence entre ces points ;

C, constante voisine de 2,5 pour les verres de faible teneur en plomb.

En étudiant plusieurs verres et en se basant sur les données existant dans la littérature, Lebedeff (*loc. cit.*) a trouvé des valeurs de C fort différentes de 2,5 ; il conclut de là à l'existence de variations d'indice dues à des causes autres que les tensions.

Ces essais sur la vérification de la valeur de C ont été repris plus à fond par M. Arnulf ⁽³⁾ à l'Institut d'Optique. Il a confirmé complètement les résultats de Lebedeff. En outre il a souligné dans quelques cas l'indépendance de la répartition dans la masse du verre des indices et des tensions.

Lebedeff (*loc. cit.*) a tracé des courbes de variation d'indice de réfraction d'un verre sous l'influence du traitement thermique. Elles mettent en évidence une variation beaucoup plus grande (5×10^{-3}) que celle qu'on aurait pu attribuer aux tensions internes, ainsi que l'existence d'une température à laquelle cette variation (ainsi que la variation moléculaire qui, d'après Lebedeff, en est cause) s'effectue très rapidement. On voit ici une anomalie analogue à celle qui a été constatée par Lafond et Le Châtelier pour d'autres constantes physiques du verre.

Berger ⁽⁴⁾ a poursuivi les travaux de Lebedeff. A part l'indice, il a étudié le coefficient de dilatation, le coefficient de viscosité, la résistivité, la chaleur spécifique.

Tous ces coefficients se comportent comme l'indice de réfraction : à partir d'une certaine température ils varient brusquement.

Berger attribue l'existence de cette variation brusque à une différence d'aggrégation des molécules. La double réfraction d'un verre mal refroidi est due au déplacement de l'équilibre interne du verre. Ce déplacement provoque des chan-

(1) Selon Berger, Reed déjà en 1897 a soupçonné l'influence du passé thermique sur l'indice de réfraction et la dispersion. Il a fait même une série d'expériences pour le démontrer, mais ce travail n'a abouti à aucune conclusion.

(2) Je reviendrai en détail sur les résultats de cette étude au chapitre II.

(3) Réunions de l'Institut d'Optique, 3^e année (1932), pp. 104-109.

(4) Berger. *Glasstechnische Berichte*, 8 (1930), pp. 339-367.

gements dans les états d'agrégation moléculaire, d'où les différences dans les densités et dans les tensions ; ainsi même les tensions internes ne seraient pas dues à la viscosité, mais à des variations d'ordre physico-chimique, qui dépendent de l'état d'agrégation des molécules (1). Enfin Berger développe quelques considérations théoriques sur la vitesse avec laquelle l'indice tend vers sa valeur d'équilibre.

Certains auteurs, par exemple Littleton (2) et Morey (3), nient l'existence d'une température critique, telle qu'elle a été observée par les auteurs précédents dans les propriétés du verre. Ils trouvent que dans le verre observé à chaud l'agrégation des molécules, quand la température baisse, se poursuit de manière continue jusqu'au moment où le verre devient solide. Là, le mouvement des molécules est arrêté, d'où les variations observées dans les constantes.

Weyl (4), en étudiant le coefficient d'absorption par le verre en fonction de la température, arrive à la même conclusion : il ne voit aucune anomalie aux environs de la température de transformation. Mais il constate, pour le borosilicate-crown qu'il a étudié, une variation dans la liaison des molécules B_2O_3 et SiO_2 , qui sont séparées aux températures élevées et unies aux températures basses.

Enfin Adams (5) (1933) souligne que l'explication quantitative des formation et disparition des tensions et la détermination des meilleures conditions de recuit peuvent être établies sur des bases purement mécaniques, en dehors de toute considération sur la constitution interne de l'état vitreux. Cependant ces considérations peuvent introduire quelques simplifications dans la détermination de la durée du recuit. Adams suppose que les tensions n'ont rien à faire avec ce qu'il appelle la loi anormale de la densité, que l'on observe dans un verre non recuit. Il discute les bases physiques de la relaxation des tensions et de la stabilité du verre.

* * *

Toutes ces considérations nous ramènent à la notion même de la nature du verre.

Tamann (6), dans sa théorie de la dévitrification, a assimilé le verre à un liquide surfondu. Ce rapprochement est à l'origine de la conception actuelle de l'état vitreux. En découlent les travaux effectués depuis une quinzaine d'années sur le verre proprement dit, ainsi que sur nombre de matières vitreuses organiques ou minérales. D'après ces travaux, pour tout corps à l'état vitreux il existe une température à laquelle les propriétés physiques et mécaniques changent brusquement.

(1) *Zeitsch. f. Instrumentenk.*, 51 (1931), pp. 127-136.

(2) *Indust. and Engin. Chem.*, 25 (1933), pp. 748-755.

(3) *Indust. and Engin. Chem.*, 25 (1933), pp. 742-48.

(4) *Zeitsch. Electrochem.*, 41 (1935) pp. 472-476.

(5) *J. of the Frank. Inst.*, 216 (1933), t. 2, pp. 39-71.

(6) Tammann, *Aggregatzustände*. Leipzig, 1923.

Ceci a été observé par Samsoën ⁽¹⁾ et Rencker ⁽²⁾ (dilatation) pour le brai, la colophane, la gomme-laque, le sucre de canne et la glycérine ; par Gibbon, Parks et Latimer ⁽³⁾ (chaleurs spécifiques) pour les alcools éthyliques ; par Tammann ⁽⁴⁾ (dilatation) pour le sélénium, la salicine et la brucine.

Les analogies ci-dessus entre les propriétés physiques des verres proprement dits et de différents corps purs ou leur mélange pris à l'état vitreux conduisent, selon Samsoën, à considérer l'état amorphe (des liquides très visqueux en surfusion) comme étant un quatrième état de la matière.

(1) Thèses, Paris, 1927.

(2) Thèses, Paris, 1935.

(3) *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 1547.

(4) Tammann. *Glastechnische Berichte*, 1929-1930, p. 445.

CHAPITRE I

LES DÉFAUTS D'UN VERRE TREMPÉ DU POINT DE VUE DE L'OPTIQUE PRATIQUE

Les défauts que l'on attribue en général à un verre trempé dans l'emploi pratique peuvent être classés dans les catégories suivantes :

- a) La double réfraction, qui altère les images ;
- b) L'instabilité du verre dans le temps ; on entend par là que la qualité de l'image donnée par un système optique en verre trempé change à mesure que l'appareil vieillit. On attribue ce défaut à la déformation spontanée des faces ;
- c) L'éclatement spontané ; il est à supposer que ce dernier n'est qu'un aspect plus poussé du phénomène qui provoque la déformation des faces ;
- d) Les différences entre valeurs de l'indice de réfraction en différents points du verre. Je tiens à faire remarquer dès maintenant que si la distribution de l'indice varie spontanément en fonction du temps, cette variation aura sa part d'influence dans l'altération de l'image dont il a été question dans b).

La double réfraction et ses effets étant bien connus, je me propose d'étudier dans ce chapitre les autres défauts signalés.

La première partie sera consacrée aux déformations des faces avec la température et dans le temps ; la deuxième à la distribution de l'indice de réfraction dans la masse du verre ; la troisième à l'étude de la stabilité de cette distribution dans le temps.

PREMIÈRE PARTIE : DÉFORMATION DES FACES

Dans les expériences qui vont suivre, je vais étudier la déformation des faces d'un verre trempé par la méthode des franges [1] (1). Je me placerai pour ces essais dans les conditions dans lesquelles le verre est normalement utilisé, toutefois en les exagérant pour mieux faire ressortir les phénomènes observés.

Deux points essentiels sont à envisager :

(1) Pour alléger le texte, toutes les descriptions d'appareils et de modes opératoires sont groupées dans un appendice auquel renvoient les chiffres entre crochets.

a) La forme de la surface varie-t-elle lorsque le verre est en équilibre de température, mais que le niveau de cette dernière varie d'un essai à un autre ?

b) La forme de la surface varie-t-elle avec le temps ?

L'ensemble permettra de juger si un verre est stable dans les conditions ordinaires d'emploi.

Le point a) a nécessité des études supplémentaires sur la déformation due au gradient de température existant dans la masse, ainsi que sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre à une certaine température.

EXPÉRIENCES

Remarques générales.

Pour étudier la déformation des faces d'un verre trempé, il aurait été plus logique de prendre un verre venant directement de son creuset de fusion, donc trempé, de l'étudier complètement, de le recuire ensuite et de comparer son comportement avec ce qu'on a observé précédemment. Mais recuire un verre est une opération très délicate et les méthodes habituelles exigent des installations spéciales et un personnel qualifié : les morceaux de verre d'une certaine importance, tels qu'une lentille d'une dizaine de centimètres de diamètre, exigent un traitement de 6 semaines et un réglage des températures très soigné.

Tremper un verre est une opération beaucoup plus simple. Il m'était donc plus facile de commencer mes études sur un verre recuit, venant de l'usine, et de le tremper ensuite.

Il faut souligner, à ce propos, qu'il n'existe aucune définition physique précise de la trempe et du recuit. La limite entre ces deux cas dans un verre n'est pas fixée de manière rigoureuse : elle est déterminée assez arbitrairement par les conditions d'emploi, sans être basée sur aucun phénomène physique précis. Il m'a donc paru prudent de me placer au début dans les deux cas limites, c'est-à-dire d'opérer sur un verre d'un recuit fin (maximum de recuit connu) et de le tremper ensuite assez fortement pour qu'aucun doute ne subsiste plus sur sa trempe.

D'un autre côté, on sait que deux morceaux de verre, bien qu'ils proviennent de la même fonte, peuvent ne pas avoir la même composition chimique, selon leurs positions respectives dans le creuset de fusion. Cette hétérogénéité chimique est d'ailleurs bien souvent confondue avec les différents phénomènes provenant de la trempe. Pour écarter tout risque d'une telle erreur, j'ai décidé de faire l'étude complète sur un même bloc de verre.

* * *

La première série d'expériences a été faite sur un verre recuit (un borosilicate-crown H-360).

Je me suis proposé de vérifier que la surface d'un tel verre est stable dans les conditions de l'emploi. Ces essais préliminaires ont été jugés nécessaires, afin de comparer le comportement d'un verre trempé à celui d'un verre recuit, et de déterminer ainsi quelle est, dans les phénomènes observés dans la suite, la part qui revient à la trempe.

Verre recuit.

MARCHE DES EXPÉRIENCES. — Deux plateaux de 12 cm de diamètre, de 3 cm d'épaisseur, en borosilicate-crown H-360, ont été glissés l'un sur l'autre de manière que les franges d'interférence soient observables. Ces plateaux, gardés dans un thermostat à la température ordinaire (20° environ), ont été considérés comme étant en équilibre thermique quand une observation de plusieurs heures a permis d'affirmer que la position des franges est restée constante à 0,1 frange près (ce qui correspond pour la lumière employée à une variation maximum de $0\ \mu, 02$). Alors une première photographie est prise ; elle permet de connaître très exactement la forme de la surface au contact des deux plateaux au début de l'expérience.

Ensuite, on plonge ces plateaux brusquement dans une étuve-thermostat [2] portée d'avance à la température de l'essai.

Une deuxième photographie est prise au moment où la variation des nombres de franges a atteint son maximum. On connaît ainsi la déformation maximum de la surface plongée brusquement dans un milieu à une température donnée.

Ensuite on laisse les verres dans le thermostat en maintenant la température constante (à 0°,1 près). De temps en temps, on prend une photographie, pour suivre l'évolution de la surface.

A partir du moment où les franges ne bougent plus, l'équilibre thermique est atteint.

Comme on le voit, la méthode employée non seulement permet de constater si la surface de l'échantillon étudié revient à sa forme primitive, lorsque l'échantillon a pris définitivement la température du thermostat, mais encore nous renseigne sur la période transitoire.

PÉRIODE TRANSITOIRE. — J'ai tracé (fig. 1) les courbes suivantes :

1° Le temps T au bout duquel l'échantillon atteint l'équilibre thermique en fonction de la température θ (fig. 1 *a*) à laquelle il est maintenu.

2° La déformation maximum Δd_m , observée pendant la période transitoire en fonction de la température θ (fig. 1 *b*).

3° Pour une température θ donnée (50° pour la fig. 1 *c*), la déformation Δd en fonction du temps t à partir du moment où la déformation maximum est atteinte. Cette courbe indique donc la manière dont la surface tend vers sa forme finale à partir de la déformation maximum.

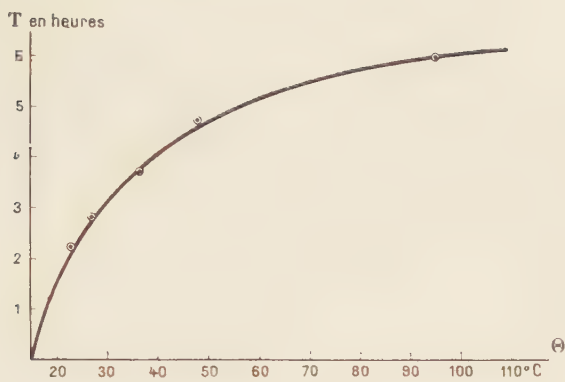


FIG. 1 a.

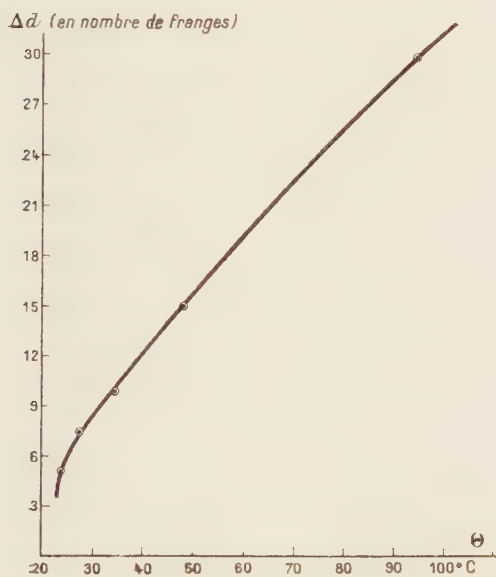


FIG. 1 b.

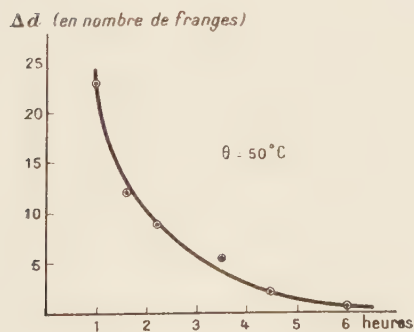


FIG. 1 c.

Les résultats numériques relatifs aux deux premières courbes sont donnés dans le tableau I. Quant à la troisième, elle a été tracée d'après des photographies de la figure 2 qui donnent le nombre des franges pour des temps déterminés.

TABEAU I

θ	95	48	35	27	24° C
T	6 heures	4 h. 45 m.	3 h. 40 m.	2 h. 45 m.	2 h. 20 m.
Δd_{max}	30	15	10	7	5 franges

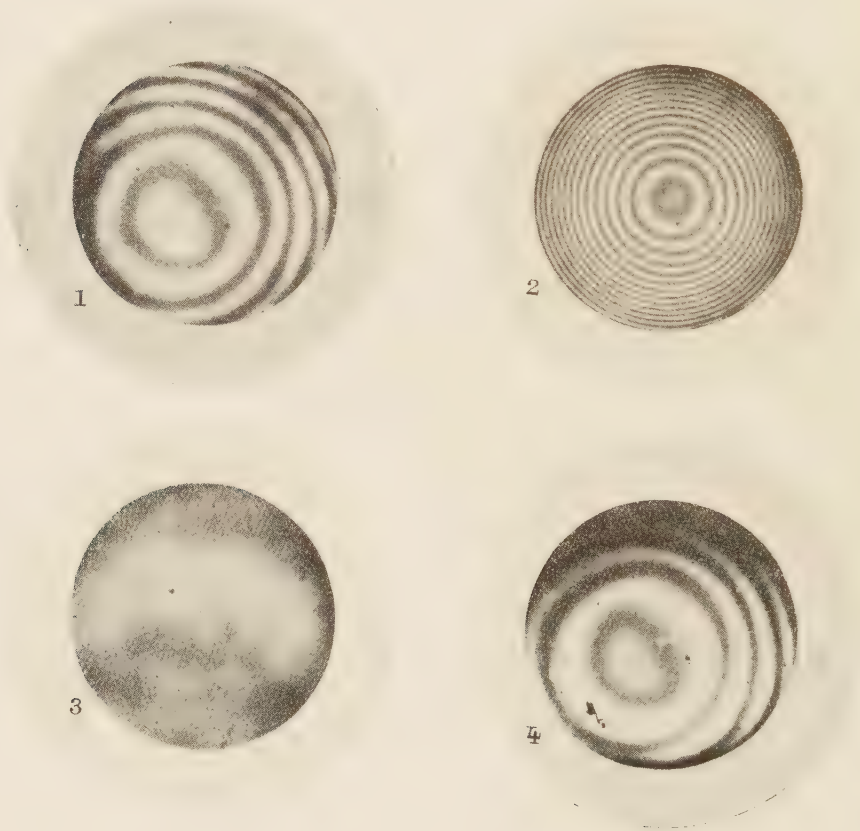


FIG. 2.

La photographie 1 est prise au début de l'expérience.
 — 2 correspond à $t = 1$ heure.
 — 3 — $t = 3$ heures.
 — 4 — $t = 6$ heures.

On a établi une formule empirique qui donne la flèche maximum de la déformation produite par une variation de température.

Soient : y la flèche maximum ;
 α le coefficient de dilatation ;
 e l'épaisseur d'un plateau ;
 D son diamètre.

On a :

$$(1) \quad y = \frac{\alpha e^2 (\theta_1 - \theta_0)}{2 D}$$

où θ_1 est la température du milieu où on a plongé le verre, θ_0 la température du milieu précédent.

Cette formule représente la courbe $\Delta d_{\max.} = F(\theta)$, à ceci près qu'on a porté en ordonnées les nombres de franges, au lieu de porter les flèches : c'est-à-dire qu'on a multiplié les ordonnées par un facteur constant égal à $0 \mu, 2$.



FIG. 3.

La photographie 1 est relative à $\theta = 20^\circ \text{ C.}$
 — 2 — $\theta = 97^\circ.$
 — 3 — $\theta = 20^\circ.$

Les données numériques du tableau I fournissent un guide très utile pour la conduite des expériences relatives au verre trempé, en indiquant approximativement la durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique pour une température donnée de l'enceinte.

Dans un phénomène où plusieurs causes de déformation existent, le moment où l'influence de la différence de la température entre le verre et l'air ambiant cesse d'être sensible serait malaisé à déterminer sans ces indications tirées de ces expériences préliminaires.

ETAT FINAL DE LA SURFACE. — La figure 3 montre les photographies des franges prises quand le verre était à 20°, à 97° et de nouveau à 20° C.

La forme des franges est la même à 0,1 frange près. La surface reste parfaitement semblable à elle-même.

Pour être tout à fait sûr qu'aucune déformation n'a lieu, que ce n'est pas une compensation mutuelle de déformation que l'on observe, on a refait les mêmes essais en séparant les deux plateaux utilisés précédemment et on a étudié chacun à part, avec un autre plan de référence. Les résultats n'ont pas varié.

Ces mêmes essais ont été repris avec d'autres plateaux de borosilicate-crown, ainsi qu'avec quelques échantillons d'un flint dense H-717. Les conclusions sont toujours identiques : la forme finale de la surface est identique à la forme initiale et indépendante de la température, dans les limites de nos essais : il suffit seulement que le verre prenne son équilibre de température.

Ce résultat est en accord complet avec l'opinion généralement admise : le verre recuit est stable.

* * *

La méthode des essais bien mise au point et la stabilité du verre recuit vérifiée, j'ai pu passer aux expériences avec le verre trempé.

Verre trempé.

Je rappelle que j'opère sur les mêmes plateaux qui ont servi dans l'étude précédente (voir p. 11).

LA TREMPE. — Pour assurer leur trempe, ces deux plateaux, que j'appellerai désormais plateaux I et II, ont été placés dans un four électrique à résistance chauffante et portés assez rapidement à 600° C. On a maintenu cette température constante pendant 8 heures. Ensuite, on a établi un courant d'air dans le four pour refroidir rapidement les échantillons, sans les faire éclater. Ils ont été ramenés à la température ambiante après un refroidissement de 12 heures, ce qui donne en moyenne une vitesse de 1 degré par minute environ.

Regardés en lumière polarisée dans l'appareil de Nörremberg, ces deux plateaux montrent une croix noire bien symétrique, qui ne bouge presque pas quand on fait tourner l'échantillon. On voit en outre quelques franges aux bords où la biréfringence est assez forte. Elle a été mesurée par un compensateur à compression ⁽¹⁾.

La figure 4 donne la répartition des points en lesquels ont été faites ces mesures, dont les résultats sont présentés dans le tableau II. Les flèches représentent les directions de la biréfringence croissante.



FIG. 4.

La distribution de la biréfringence dans ces deux plateaux est à peu près la même. Au milieu, la différence de marche est faible ; elle croît vers le bord où elle atteint son maximum (tableau II).

Le refroidissement n'ayant pas été conduit d'une manière tout à fait symétrique par rapport au centre, la différence de marche varie faiblement le long des bords des échantillons : elle est plus grande à l'endroit où le refroidissement a été le plus rapide.

TABLEAU II

	PLATEAU I		PLATEAU II	
	δ	$n_o - n_e$	δ	$n_o - n_e$
0	0,0187 μ	$6,2 \times 10^{-7}$	0,028 μ	9×10^{-7}
1	0,26	$8,7 \times 10^{-6}$	0,395	$1,3 \times 10^{-5}$
2	0,3	1×10^{-5}	0,448	$1,5 \times 10^{-5}$
3	0,29	$9,6 \times 10^{-6}$	0,434	$1,4 \times 10^{-5}$
4	0,29	$9,6 \times 10^{-6}$	0,44	$1,4 \times 10^{-5}$
5	0,29	$9,6 \times 10^{-6}$	0,43	$1,4 \times 10^{-5}$
6	0,3	1×10^{-5}	0,444	$1,5 \times 10^{-5}$
7	0,25	$7,5 \times 10^{-6}$	0,378	$1,2 \times 10^{-5}$
8	0,18	6×10^{-6}	0,270	9×10^{-6}
9	0,16	$5,3 \times 10^{-6}$	0,242	8×10^{-6}
10	0,16	$5,3 \times 10^{-6}$	0,31	1×10^{-5}
11	0,21	7×10^{-6}	0,232	$7,5 \times 10^{-6}$
12	0,29	$9,6 \times 10^{-6}$	0,242	8×10^{-6}

Pour le plateau I, la différence de marche maximum est $\delta = 0,4 \lambda$, ce qui correspond à $n_o - n_e = 1,3 \times 10^{-5}$.

(1) Voir *R. O.*, 2 (1923), pp. 105-113.

Le plateau II recevait le premier le courant d'air dans le four, sa trempe est donc plus grande et la différence de marche maximum observée est $\delta = 0,6 \lambda$, ce qui correspond à $n_o - n_e = 2 \times 10^{-5}$.

ETUDE QUALITATIVE DE LA DÉFORMATION. — Dans l'ignorance complète où j'étais du phénomène, j'ai fait une première expérience qualitative en superposant deux plateaux du verre trempé; la déformation est ainsi la somme algébrique des déformations dues à chaque plateau.

On procédait ensuite exactement comme dans le cas du verre recuit.

Pour ces essais, les plateaux I et II sont superposés sans aucune cale ⁽¹⁾ et on a observé la forme des franges entre leurs surfaces pour différentes températures; on laissait la température agir pendant une durée nettement supérieure à celle indiquée par les courbes de la figure 1, de manière à être certain d'atteindre la température d'équilibre: il pourrait exister en effet une variation dans la conductivité du verre trempé par rapport au verre recuit, allongeant la durée de la mise en équilibre.

Les formes des surfaces au contact sont comparées entre elles lorsque les blocs de verre sont en équilibre, à la température ambiante, à une température d'essai quelconque, puis de nouveau à la température ambiante, etc.

On utilisait comme précédemment la méthode photographique.

La figure 5 montre la série de ces photographies prises alternativement à 20° et à 75° C, lorsque les plateaux ont repris leur équilibre thermique.

La première photographie est prise à 20°, la deuxième à 75°. Comme la surface n'a pas repris sa forme primitive, cette dernière température a été maintenue constante pendant 15 heures, pour s'assurer qu'une déformation permanente existe effectivement. La surface ne changeant plus, on est revenu à 20°. La photographie 3 faite à cette température montre une troisième forme de surface, qui se maintient également sans changement pendant une vingtaine d'heures, mais qui est différente de la forme primitive (photographie 1). La surface évolue d'une manière continue, la différence est peut-être faible d'une chauffe à une autre, mais elle est permanente et s'accroît de plus en plus: la forme des franges s'écarte progressivement de la forme initiale (fig. 5 photographies 4 et 5). Une telle déformation dans un instrument d'optique initialement bon aurait créé des aberrations suffisantes pour qu'il devienne médiocre.

Ces mêmes essais ont été répétés sur d'autres plateaux trempés en borosilicate-Crown et en flint, et dans tous les cas on a constaté le même phénomène: les sur-

(1) Pour tracer le profil de la surface, il faut avoir au moins 10 à 15 franges, d'où la nécessité d'une cale. Pour constater seulement le phénomène, un nombre de franges aussi réduit que possible est plus commode: une simple inspection suffit.

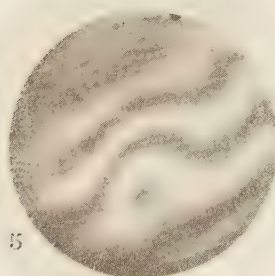
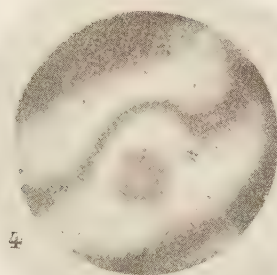
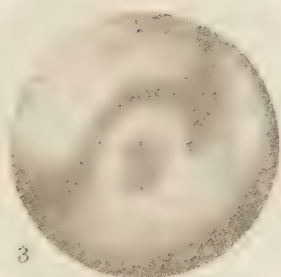
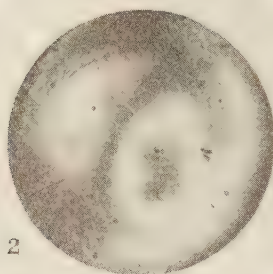
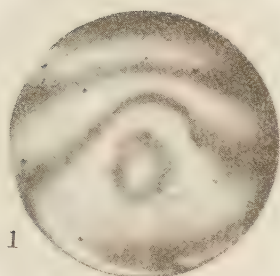


FIG. 5.

La photographie 1 est relative à $\theta = 20^\circ$.
 — 2 — $\theta = 75^\circ$.
 — 3 — $\theta = 21^\circ$.
 — 4 — $\theta = 75^\circ$.
 — 5 — $\theta = 20^\circ$.

faces des plateaux n'ont pas la même forme aux températures différentes et ne reprennent pas leur forme initiale lorsqu'on rétablit une température après s'en être écarté.

On voit donc que la surface d'un verre trempé ne peut garder une forme déterminée que si la température reste fixe (1). Ainsi l'état de la surface dépend de la succession des températures par lesquelles elle est passée : ses variations (avec la température) sont irréversibles.

Rien n'empêche les déformations de prendre des valeurs considérables : on conçoit dans ces conditions qu'un éclatement devienne possible.

* * *

Les conclusions précédentes sont purement qualitatives.

Les deux échantillons (d'ailleurs trempés différemment, vu leurs positions différentes dans le four) subissent des déformations et il est impossible d'évaluer a part qui revient à chacun dans l'effet global, qui seul est observable.

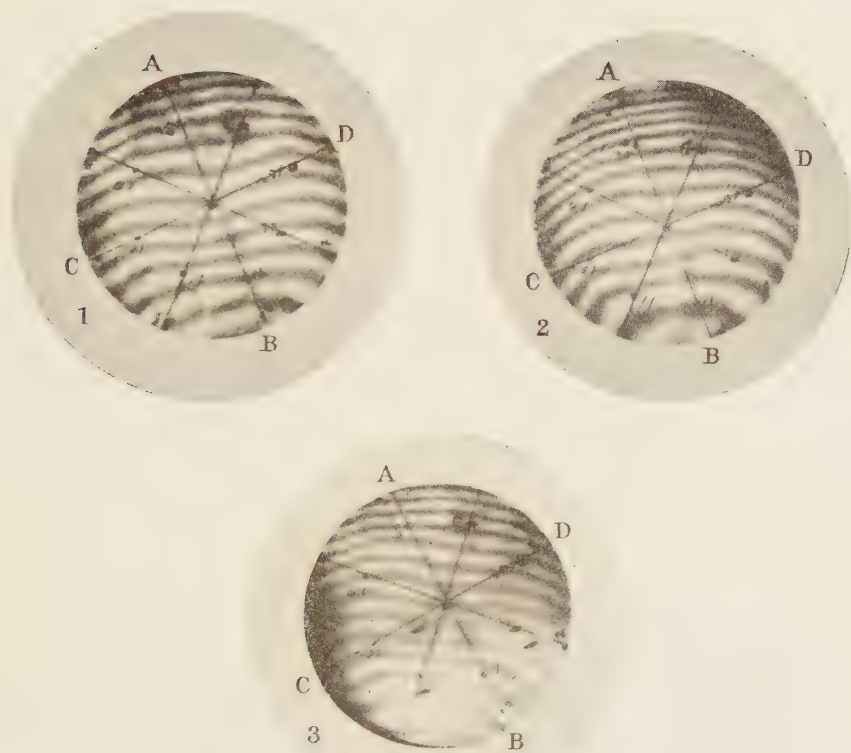
ÉTUDE QUANTITATIVE. — Pour obtenir des résultats quantitatifs, j'ai étudié séparément chacun de ces échantillons, en prenant comme plateau de référence un échantillon finement recuit. On a vu précédemment que la surface d'un tel échantillon reste semblable à elle-même, quelle que soit la température, pourvu que l'équilibre thermique soit atteint. Donc, une fois passée la période transitoire et disparues les déformations passagères du verre recuit, seule subsistera la déformation permanente du verre trempé.

Les formes de surface de ce dernier ont été observées plusieurs fois en équilibre à 20° et à 97° C alternativement. La figure 6 donne les clichés relatifs à 20°.

Cette fois, j'ai augmenté le nombre des franges en mettant entre l'échantillon et le plan de référence une cale en feuille d'or battu, de quelques microns d'épaisseur. Les photographies obtenues dans ces conditions sont trop compliquées pour se prêter à une simple inspection. En revanche j'ai pu tracer l'évolution au cours de l'expérience des profils des deux échantillons.

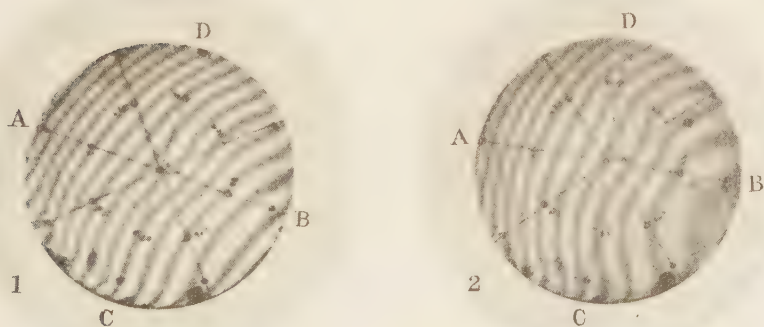
Pour chacun d'eux, j'ai tracé une série de profils suivant deux diamètres, marqués AB et CD sur les clichés. Ces deux directions ont été choisies comme jouant un rôle spécial dans la déformation. En effet une étude attentive montre que la variation de la surface a une importance différente suivant le diamètre choisi. En particulier, le long du diamètre AB la déformation est maximum, le long de CD, sensiblement perpendiculaire à AB, elle est nulle ou presque nulle.

(1) Cette condition est nécessaire, mais rien ne nous indique qu'elle soit suffisante. En fait nous verrons dans la suite que la surface peut varier même à température fixe.



Plateau I.

La photographie 1 est relative à $\theta = 20^\circ$ avant la première chauffe.
 — 2 — $\theta = 20^\circ$ après quatre chauffes.
 — 3 — $\theta = 20^\circ$ après huit chauffes.



Plateau II.

La photographie 1 est relative à $\theta = 20^\circ$ avant la première chauffe.
 — 2 — $\theta = 20^\circ$ après quatre chauffes.

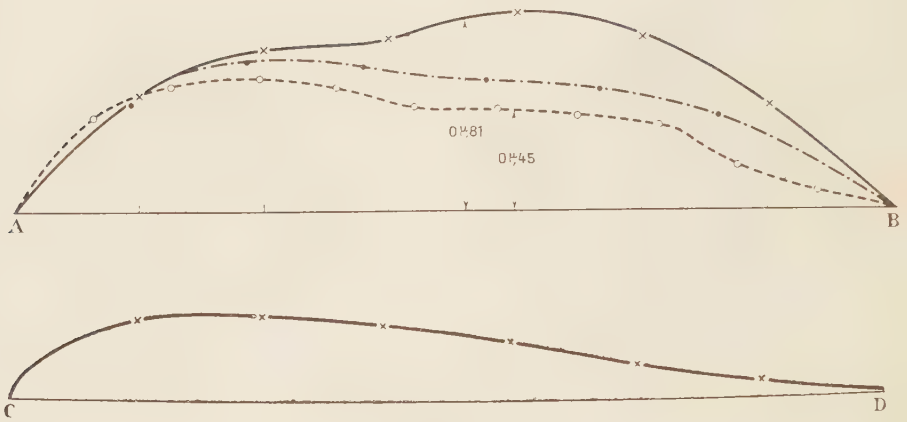


FIG. 7.

- × — forme initiale de la surface.
- — forme après quatre chauffes.
- — forme après dix chauffes.

La figure 7 montre les profils successifs de la surface de l'échantillon I suivant le diamètre AB et suivant le diamètre CD, qui reste invariable pour ce plateau.

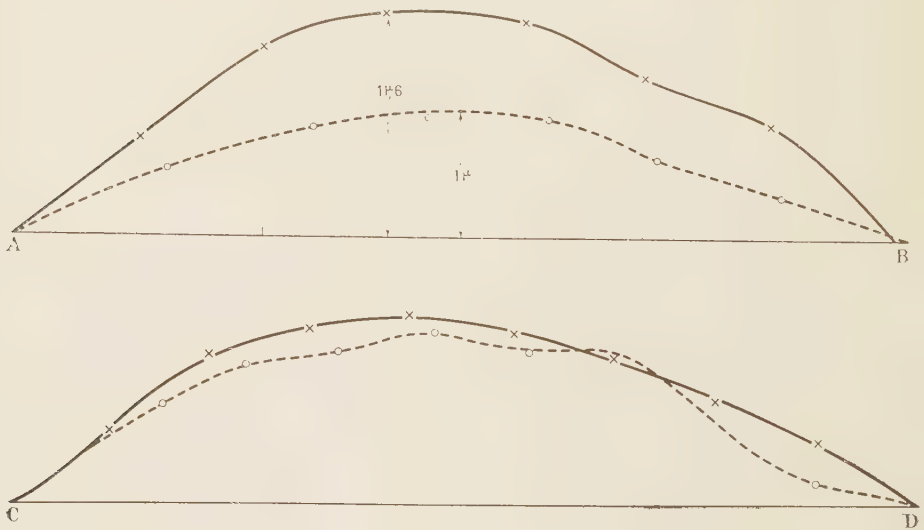


FIG. 8.

- × — forme initiale de la surface.
- — forme après quatre chauffes.

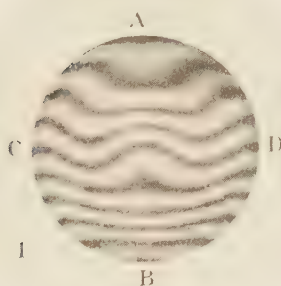
La figure 8 représente deux profils de la surface du plateau II. Comme précédemment, la déformation est maximum le long du diamètre AB et minimum le long du diamètre CD, sensiblement perpendiculaire à AB.

Dans ce cas toutefois cette déformation minimum n'est pas nulle.

**Comparaison de la distribution de la biréfringence
avec celle des déformations.**

Au cours de l'expérience, j'ai vérifié plusieurs fois la distribution de la biréfringence dans les échantillons étudiés.

Chose remarquable, cette *distribution* ne change aucunement pendant toute la durée des expériences. (Leurs valeurs absolues étant très difficiles à mesurer avec précision, je ne peux pas affirmer qu'elles restent rigoureusement invariables. En tout cas si une variation a lieu, elle est relativement beaucoup plus faible que les déformations que nous venons d'observer.)



Au début de l'essai.



FIG. 9.

Après 3 mois.

Nous avons vu (tableau II, fig. 6, 7 et 8) que la distribution de la biréfringence est presque parfaitement de révolution autour de l'axe des plateaux, alors que les déformations possèdent des directions privilégiées.

Or la distribution de la biréfringence est déterminée par celle des tensions. Il semble donc impossible d'admettre, comme on le fait le plus souvent, que les tensions seules constituent la cause des déformations. Cette conclusion est d'ailleurs pleinement confirmée par l'étude de la déformation d'un verre trempé en fonction du temps.

Déformation en fonction du temps.

Il s'agit de savoir si un verre trempé abandonné à lui-même à une température fixe garde indéfiniment sa forme primitive.

Pour répondre à cette question, on a placé le plateau II, avec son plan de référence, dans le thermostat dans lequel la température était maintenue constante à quelques degrés près, et on a laissé ce dispositif sans changement pendant 3 mois.

Une photographie fut prise au début et une autre à la fin de l'expérience (fig. 9).

Malgré la durée relativement très courte de cet essai, l'existence d'une déformation est très nette.



FIG. 10.

× — Forme initiale de la surface.

o — Forme après 3 mois.

La figure 10 donne les profils tracés selon les clichés de la figure 9.

Cette évolution spontanée semble aussi difficile à expliquer que l'anisotropie de la déformation en fonction de la température, puisqu'aucune variation de biréfringence du même ordre de grandeur n'a pu être constatée. D'ailleurs l'anisotropie existe également pour la déformation avec le temps, le diamètre AB est toujours celui de la déformation maximum et CD celui de la déformation minimum.

CONCLUSIONS

La surface d'un verre recuit garde sa forme indépendamment de la température dans le domaine étudié, à condition que l'équilibre thermique soit atteint.

Au contraire, la surface d'un verre trempé se déforme lorsque la température change et ne reprend pas en général sa forme initiale quand la température initiale est rétablie.

Même laissée à une température approximativement constante pendant un temps suffisamment prolongé, la surface d'un verre trempé se déforme.

La déformation existe toujours, que les conditions imposées soient plus sévères (variation entre 20° et 98° C), ou plus favorables (température constante à quelques degrés près), que les conditions normales d'emploi (une variation de 40° entre l'hiver et l'été est assez courant).

Il semble impossible d'admettre que les phénomènes décrits soient provoqués

par des tensions, dont la distribution dans la masse du verre est tout à fait différente de celle des déformations. D'ailleurs une déformation n'est pas accompagnée d'une variation correspondante des tensions.

Nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre que la distribution des indices de réfraction dans la masse du verre présente une anisotropie du même genre que la distribution des déformations que nous venons d'étudier.

DEUXIÈME PARTIE : DISTRIBUTION DE L'INCLICE DE RÉFRACTION DANS LA MASSE D'UN VERRE TREMPÉ

La distribution de l'indice de réfraction dans la masse d'un verre sera déterminée par deux moyens :

- 1^o Mesures directes effectuées à la surface [3] ;
- 2^o Etude à l'interféromètre, ce qui donne la distribution différentielle de l'indice [4].

Ces deux méthodes combinées permettent de déterminer avec précision les surfaces d'égal indice.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

On a étudié en premier lieu plusieurs plateaux d'un borosilicate-crown finement recuit (diamètre 120 mm. épaisseur 30 mm). Les résultats sont analogues pour tous ces échantillons. En regardant par le côté, donc à travers une épaisseur de verre égale à 120 mm, on trouve sous l'interféromètre, pour $\lambda = 0 \mu, 546$, un nombre de franges correspondant à une différence d'indice entre les faces extrêmes de l'ordre de 3×10^{-5} à 5×10^{-5} . Regardés par la face, ces plateaux donnent en général la teinte plate.

Deux de ces plateaux ont été ensuite trempés. Ce sont les mêmes qui ont été employés précédemment pour l'étude de la déformation des surfaces (1).

La figure 11 représente l'aspect du premier plateau sur lequel le courant d'air arrivait dans la direction de la ligne AB.

Le nombre total des franges vues sous l'interféromètre entre A et B est de 110 pour $\lambda = 0 \mu, 546$, ce qui correspond à une variation totale d'indice de 100×10^{-5} . Les mesures à la surface montrent que cette variation y est continue. Le phénomène conserve probablement la continuité à l'intérieur du verre.

(1) Voir p. 11.

Les lignes d'égale indice ont, en effet, des formes voisines dans les deux cas (1): approximativement celles des droites parallèles. L'étude de l'échantillon par la

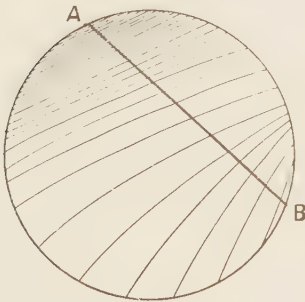


FIG. 11 a.

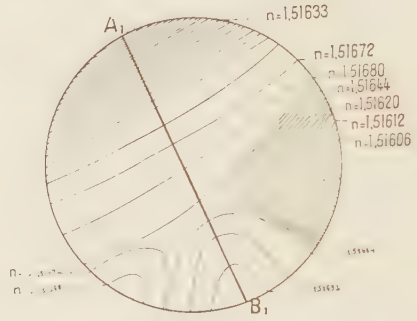


FIG. 11 b.

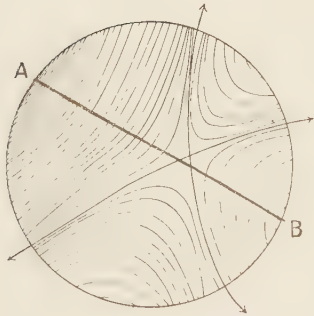


FIG. 12 a.

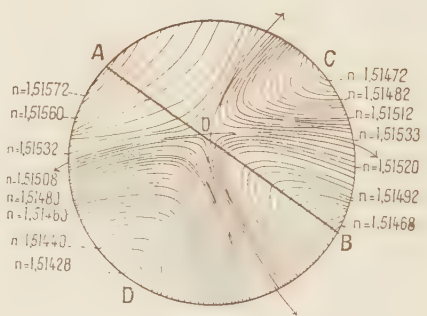


FIG. 12 b.



FIG. 11'.



FIG. 12'.

Pour la clarté du dessin on a représenté une frange seulement sur quatre. Les côtés *a* représentent les échantillons vus sous l'interféromètre, les côtés *b*, les lignes d'égale indice observées à la surface. Dans la suite on sera souvent amené à parler des diamètres AB et CD. Il faut entendre par là le diamètre parallèle à la direction AB et le diamètre CD sensiblement perpendiculaire à cette direction. C'est le long de ces diamètres qu'on a étudié les profils des faces dans la première partie de ce travail.

Je n'ai pas pu prendre de photographies à cause des vibrations venant de l'extérieur. Pour obtenir la stabilité nécessaire, il aurait fallu ou bien mettre l'installation dans une cave très profonde, ou bien la transporter à la campagne loin de tout mouvement routier.

(1) Il est à signaler sur la surface l'existence de deux régions perturbées. Dans ces régions disposées symétriquement par rapport à $A_1 B_1$, les lignes d'égale indice affectent la forme que l'on retrouve dans toute l'épaisseur du deuxième échantillon.

La variation d'indice γ est très rapide et change de sens. Elle reste cependant continue.

tranche donne les lignes d'égal indice dans le plan perpendiculaire au précédent. Ce sont encore approximativement des droites (Fig. 11'). Les surfaces d'égal indice sont donc des plans. Leur inclinaison sur la normale aux faces planes est de 30° environ (Fig. 11'). La différence d'indice maximum entre les points correspondants de chaque face pour $\lambda = 0 \mu, 546$ est égale à 7×10^{-5} (mesures directes, étude sous l'interféromètre).

La figure 12 représente l'aspect du deuxième échantillon, qui dans le courant d'air se trouvait dans le sillage du premier.

Les lignes d'égal indice sont cette fois des hyperboles ayant une allure analogue à l'intérieur du verre et à sa surface. Seule la direction des asymptotes est différente dans les deux cas. Il est à remarquer que les asymptotes ont une direction fixe dans toute l'épaisseur du verre et la rotation ne se produit qu'à la surface même. L'indice croît de manière continue entre A et B, décroît de 0 à C et de 0 à D. On trouve sous l'interféromètre 165 franges entre A et B, donc une variation d'indice de $150 \cdot 10^{-5}$ pour $\lambda = 0 \mu, 546$; le long des asymptotes, la variation d'indice est nulle. Ces résultats sont confirmés par les mesures directes. L'étude par le côté

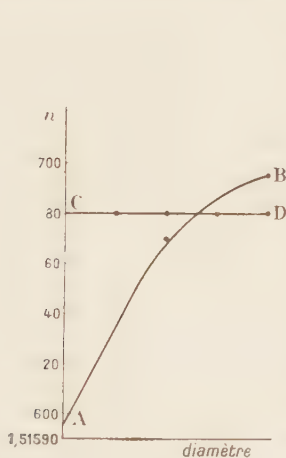


FIG. 13 a.

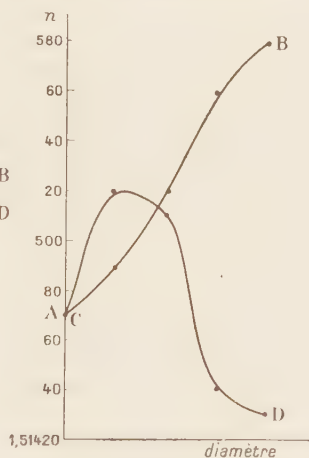


FIG. 13 b.

montre des franges elliptiques (Fig. 12'). Les surfaces d'égal indice ressemblent à des hyperboloïdes à deux nappes (deux sections orthogonales sont respectivement : une hyperbole et une ellipse).

La distribution d'indice présente une analogie frappante avec celle des déforma-

Cette perturbation, probablement purement superficielle, est vraisemblablement provoquée par les courants d'air déviés par l'échantillon et réfléchis sur la paroi du four.

Sur une des faces de l'échantillon on a enlevé par polissage une mince couche de verre : la perturbation a beaucoup diminué.

tions (décrite dans la première partie de ce chapitre). Pour bien la saisir examinons les courbes qui représentent la variation d'indice le long de AB et CD pour les deux échantillons (fig. 13 *a* pour le plateau I et 13 *b* pour le plateau II), et comparons aux profils successifs de leurs surfaces le long des mêmes diamètres, profils que nous avons représentés sur les figures 7 et 8. On voit que l'analogie de comportement dans les deux cas est très poussée :

1° Pour les deux échantillons, le long du diamètre AB la déformation est la plus grande ; en même temps l'indice varie fortement entre A et B ;

2° Le diamètre CD de l'échantillon I coïncide sensiblement avec une frange : sur ce diamètre l'indice est donc constant ; nous avons vu que la déformation de la surface le long de ce diamètre est nulle ;

3° Dans l'échantillon II, la variation d'indice est faible entre les deux extrémités du diamètre CD ; nous avons vu que le long de ce diamètre la déformation est également peu importante (1).

Je reviendrai sur la signification physico-chimique de cette analogie dans le chapitre II (pp. 48-49).

Quant à la portée pratique de la méthode décrite, les deux exemples cités suffisent pour illustrer son emploi. Elle permet de connaître exactement les variations de l'indice dans un échantillon de verre, variations qui produisent dans un instrument d'optique le même effet que les aberrations. Leur détermination d'abord, leur suppression ensuite, mérite donc une étude attentive.

CONCLUSIONS

La distribution des indices de réfraction dans la masse du verre présente une analogie complète avec celle des déformations constatées dans la première partie.

Le diamètre CD de déformation minimum coïncide avec une ligne le long de laquelle la variation de l'indice est la plus faible (2) ; le diamètre de déformation maximum avec une ligne le long de laquelle la variation d'indice est la plus forte.

Pour pousser plus loin cette comparaison entre les déformations et l'hétérogénéité de l'indice, il faut voir si ce dernier varie avec le temps dans un échantillon laissé à une température constante (à la pression atmosphérique).

(1) Vu la forme des franges dans le cas de l'échantillon II, il est pratiquement impossible de déterminer une ligne de déformation nulle. En effet, dès que la ligne le long de laquelle on fait des mesures s'écarte tant soit peu d'une frange, elle en coupe plusieurs et on retrouve une forte déformation ; c'est pourquoi nous nous sommes bornée à déterminer une ligne de déformation faible (diamètre CD), sans exiger qu'elle soit nulle.

(2) Pour le plateau I, la déformation le long du diamètre CD est nulle : ce diamètre coïncide approximativement avec une ligne d'égal indice.

J'ai déjà attiré l'attention sur le fait, qu'une telle variation, si elle existe, provoquera dans les instruments d'optique des défauts du même genre que la déformation des faces.

TROISIÈME PARTIE :

VARIATION AVEC LE TEMPS DE L'INDICE DE RÉFRACTION

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'étude a été faite sur un plateau de borosilicate-crown de 120 mm de diamètre et de 32 mm d'épaisseur. Ce plateau, finement recuit tout d'abord, a été porté à 600° C. puis refroidi très rapidement. Après le refroidissement, on a mesuré l'indice en plusieurs points de sa surface ; comme la vitesse de refroidissement n'était pas uniforme, l'indice varie beaucoup d'un point à un autre, la variation



FIG. 14.

□ — endroit mesuré et les directions des observations (voir Réfractomètre de haute précision, *Revue d'Optique*, t. 16 (1937), pp. 97-101).

entre les valeurs extrêmes étant 187×10^{-3} (1). La figure 14 indique la position des endroits en lesquels on a mesuré l'indice à la surface de l'échantillon.

On a laissé ensuite le plateau à la température ordinaire, sans lui appliquer aucun traitement thermique ; et on a repris les mesures d'indice après 3,5 mois, puis après 16 mois.

Les résultats sont résumés dans le tableau III, d'après lequel on constate que :

(1) Ici encore les distributions des surfaces d'égale indice et des tensions sont totalement différentes. La première est analogue à celle du plateau II, fig. 12, la deuxième présente une symétrie de révolution. [On trouve dans l'appareil de Nörremberg une croix bien centrée qui reste presque immobile quand on fait tourner le plateau. Le compensateur à compression indique que la différence de marche est minimum au centre ($\delta = 0,06 \lambda$) et maximum au bord ($\delta = 0,46 \lambda$)].

- 1° L'indice varie avec le temps malgré l'absence de tout traitement thermique ;
 2° Cette variation est maximum aux endroits où l'indice initial a été le plus petit, et inversement.

TABEAU III

1 ^{re} série de mesures	Après 3,5 mois	Après 16 mois
1	1,51513	1,51621
2	515	626
3	532	620
4	534	635
5	536	635
6	577	667
7	578	665
8	579	650
9	582	670
10	585	672
11	588	669
12	595	—
13	600	675
14	604	680
15	613	670
16	615	—
17	626	688
18	630	685
19	640	—
20	650	701
21	670	710
22	700	746

On construit aisément les courbes de variation d'indice en chaque point.

Ces courbes ne portent forcément que sur un intervalle de temps très restreint. On peut profiter du fait que l'indice initial est variable le long de la surface pour augmenter considérablement cet intervalle.

Prenons deux courbes partielles relatives à deux points quelconques de la surface du plateau (fig. 15).

Soit n_1 l'indice en un point au temps t_0 ; au temps t , l'indice au même point devient $n_1 + \Delta n_1$ (fig. 15). Prenons un point voisin, dont l'indice au temps t_0 a une valeur n_2 , telle que $n_1 + \Delta n_1 > n_2 > n_1$. Au temps t , n_2 devient $n_2 + \Delta n_2$. On constate (tableau III) que $\Delta n_1 > \Delta n_2$, mais $n_2 + \Delta n_2 > n_1 + \Delta n_1$.

Les courbes de variation d'indice relatives à ces deux points ont donc toutes les deux une partie correspondant à l'intervalle $n_2, n_1 + \Delta n_1$ (a B₁ et Ac sur la figure). On constate que ces deux parties se superposent par une translation parallèle à l'axe du temps, ceci quelles que soient les valeurs de n_1 et n_2 . Cela indique que ces différentes courbes représentent des arcs d'une même courbe générale ; autrement dit, que la variation d'indice suit partout la même loi. En effectuant la translation des courbes partielles qui amène en coïncidence les parties

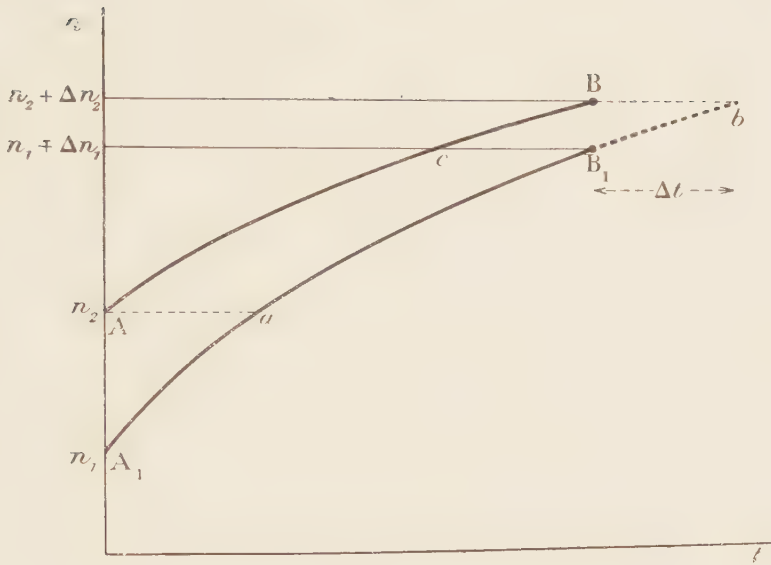


FIG. 15.

En traits pleins : courbes expérimentales partielles. En pointillé : courbe obtenue par translation. L'intervalle Δt représente le gain de temps obtenu par la méthode de translation.

d'ordonnée commune, on obtient une courbe générale relative à un grand intervalle de temps (fig. 16).

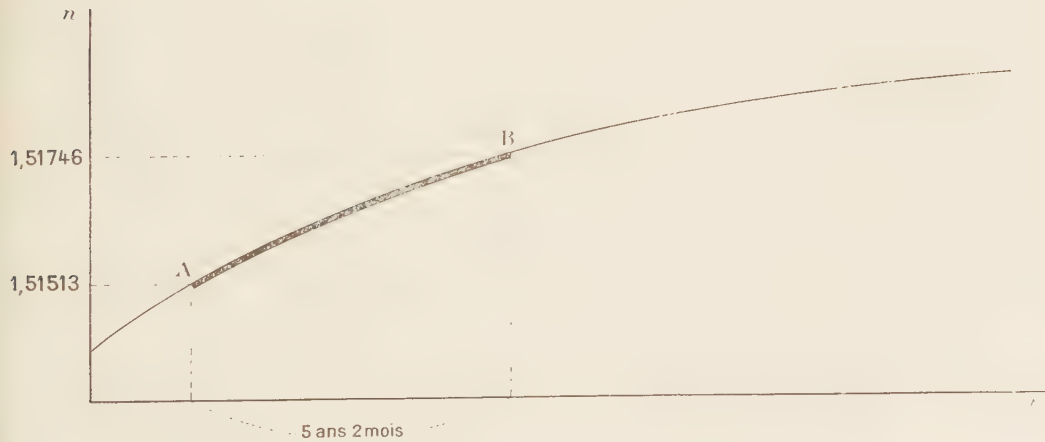


FIG. 16.

Le trait épais représente la partie expérimentale de la courbe.

J'ai déterminé empiriquement l'équation de cette courbe ⁽¹⁾, en exprimant t en mois :

$$(2) \quad n = n_{\infty} - Ae^{-Bt}$$

n_{∞} étant la valeur de n pour $t = \infty$.

La figure 17 représente la droite :

$$(3) \quad \log_e (n_{\infty} - n) = \log_e A - Bt ;$$

son tracé nécessite la connaissance de n_{∞} et celle de $n_0 = n$ minimum pour fixer

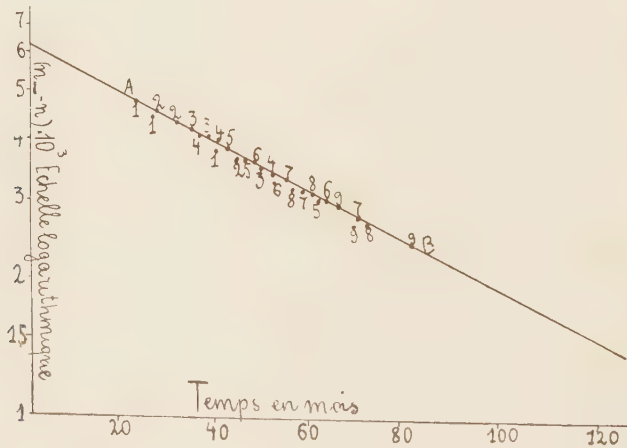


FIG. 17.

De A à B, partie expérimentale. Pour la clarté du dessin, on a représenté 27 points sur les 150 mesurés. On voit qu'ils se placent bien sur une droite. Les points marqués d'un même chiffre sont relatifs à un même endroit de la surface de l'échantillon. Il est à remarquer que l'on peut déterminer empiriquement tous les coefficients de l'équation $n = n_{\infty} - Ae^{-Bt}$ en partant de valeurs n et t données par l'expérience et en connaissant seulement n_0 . Les valeurs n_{∞} , A et B ainsi trouvées concordent avec n_{∞} obtenue par la méthode de Lebedeff et A et B précédemment déterminés.

la valeur de $n_{\infty} - n_0$ pour $t = 0$. Ces valeurs sont données par la méthode de Lebedeff, décrite dans le chapitre II, p. 38.

On a :

$$n_{\min.} = 1,513\ 83. \quad n_{\max.} = 1,519\ 91.$$

Ce qui donne immédiatement :

$$A = n_{\infty} - n_{\min.} = 6,08 \times 10^{-3}.$$

(1) Il n'est pas possible d'appliquer ce procédé à chacune des courbes partielles qui ne sont déterminées que par trois points chacune, ce qui est très insuffisant.

La détermination empirique de B conduit à la valeur :

$$B = 1,17 \times 10^{-2}.$$

La transformation est à moitié effectuée en 5 ans environ. La valeur n_{∞} est atteinte à 1×10^{-5} près en 50 ans environ.

J'ai observé, sans pouvoir d'ailleurs l'expliquer, que la variation décrite est bien plus rapide si au cours de l'expérience on fait varier un peu la température, de quelques dizaines de degrés par exemple (20° à 100° environ).

CONCLUSIONS

La variation de l'indice de réfraction en fonction du temps à température constante constitue encore un aspect de la trempe que l'existence des tensions est incapable d'expliquer.

Une autre interprétation est donc nécessaire et les analogies constatées dans l'étude de la déformation et dans celle de l'indice donnent à cet égard une précieuse indication, comme on le verra dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

HÉTÉROGÉNÉITÉ PHYSICO-CHIMIQUE

ÉTUDE GÉNÉRALE

Pour la clarté de l'exposé, il m'a semblé utile de résumer d'abord l'interprétation des phénomènes de la trempe, interprétation que l'on peut donner en admettant un ensemble d'hypothèses liées à l'existence dans le verre des deux états limites α et β .

La plupart de ces hypothèses ont leur source dans les travaux cités dans l'historique (pp. 6-9). Certaines cependant ont été tirées des expériences décrites dans ce travail. C'est pourquoi je renverrai leur discussion détaillée au début de la deuxième partie du présent chapitre. Dans cette discussion je tâcherai de dégager, de toutes les suppositions provisoirement admises, celles qui sont essentielles pour notre sujet et servent directement à l'explication des phénomènes de la trempe. Nous verrons alors jusqu'à quel point cette explication est liée à l'existence et à la nature des deux états limites α et β .

* * *

Dans tous les verres (du moins dans toutes les espèces qui ont été étudiées jusqu'à présent) il existe deux états limites : état α stable à froid et état β stable à chaud. Le passage de l'un à l'autre est déterminé par deux facteurs essentiels : la température et la pression (¹). A chaque groupe de valeurs de ces deux variables correspond soit un des deux états limites, soit un état intermédiaire entre α et β en équilibre dans un verre donné. Les constantes physiques, en particulier l'indice de réfraction et le coefficient de dilatation, sont différents pour les différents états.

Sans nous préoccuper du mécanisme détaillé de la transformation, remarquons simplement qu'un refroidissement rapide permet d'obtenir un verre dont l'état

(1) Ces facteurs agissent tous les deux sur la viscosité du verre, jouant un rôle essentiel dans la transformation. Il est d'ailleurs probable qu'au moins la température exerce, en outre, une action directe. C'est pour cette raison que nous spécifions séparément la température et la pression au lieu de les faire figurer globalement par l'intermédiaire de la viscosité.

se rapproche de β plus que celui qui correspond à l'état d'équilibre dans les conditions finales de température et de pression.

Dans ces conditions le verre obtenu n'est pas homogène, les parties dont l'état est le plus voisin de β étant celles où le refroidissement a été le plus rapide. Certains auteurs, nous l'avons vu, expliquent ce fait en supposant que les états α et β ne diffèrent que par une agglomération des molécules. Le passage se fait d'autant plus facilement que la viscosité est plus petite. Lors d'un refroidissement rapide, la viscosité augmente brusquement, l'état β et les états intermédiaires se trouvant ainsi figés à une température à laquelle normalement ils devraient se transformer en α . Le passage, pour être difficile, n'est pas rendu impossible. Il continue spontanément, quoique très lentement, comme on le verra dans la suite. On voit ainsi que nous sommes conduits tout naturellement à une des propriétés les plus caractéristiques et le moins bien expliquées jusqu'à maintenant : l'instabilité du verre trempé dans le temps.

Restreignons nos observations à un intervalle de temps suffisamment court pour que la variation dont il a été question soit négligeable, et voyons les conséquences logiques de l'hétérogénéité physico-chimique de notre verre.

D'abord, l'indice de réfraction est variable d'un point à l'autre du verre. De ce fait, l'action de ce verre sur la surface d'onde se trouve être différente de celle qu'on a prévue pour les conditions déterminées d'emploi. Par exemple, une lame plane et parallèle faite avec ce verre peut agir comme une lentille, en particulier elle introduit des aberrations.

Le phénomène suivant est bien plus grave encore. Ainsi que nous l'avons dit, les différents états ont des coefficients de dilatation différents. Lorsque la température varie, les diverses parties du verre se dilatent ou se rétractent de manières différentes. Donc les surfaces du verre trempé se déforment lorsque la température varie, d'où une nouvelle cause d'aberrations.

En pratique, tous ces phénomènes se superposent et s'enchevêtrent. Ainsi, le défaut provenant de la différence d'indice de réfraction aurait pu facilement être corrigé s'il existait seul. Mais la correction ne sera bonne que pour un temps et une température déterminés, les caractéristiques du verre variant avec ces deux facteurs, comme nous l'avons remarqué dans les expériences pp. 24, 28 et 33.

Enfin, l'hétérogénéité physico-chimique engendre elle aussi des tensions. Lorsque la température varie, les dilatations des différents états étant différentes, il est évident que les tensions naissent mais elles peuvent aussi exister sans qu'aucun agent thermique agisse, simplement du fait de l'instabilité du verre dans le temps.

Considérons, en effet, dans la masse du verre deux volumes adjacents dont les états intermédiaires entre α et β diffèrent entre eux. L'un d'eux au moins n'est donc pas stable, et au bout d'un certain temps il passera à un état plus voisin de α .

Le volume spécifique du verre étant différent d'un état à l'autre ⁽¹⁾, des deux parties en question, une au moins devrait changer de volume. Dans le cas général, les deux volumes sont en des états instables et devraient changer, mais dans des proportions différentes : des tensions naissent entre les deux. On peut expliquer ainsi l'éclatement spontané du verre qui n'est soumis à aucune action thermique.

Je tiens à souligner la différence essentielle entre les tensions dues à l'hétérogénéité physico-chimique et les tensions mécaniques, différence que l'exemple suivant permettra de comprendre plus clairement. Il est possible d'obtenir à la température ordinaire un verre dont l'état soit très proche de β et qui soit initialement presque dépourvu de tensions. A partir de ce moment, laissons notre verre à température et pression constantes.

Les petites tensions mécaniques qui ont pu subsister n'ont plus aucune raison de varier ; par contre, celles engendrées par la transformation lente de β en α naissent et rien ne s'oppose à ce qu'elles prennent des valeurs importantes.

L'éclatement spontané du verre nous fournit donc l'exemple d'un phénomène incompatible avec le premier genre de tensions et très naturellement explicable par le second. Nous voyons en même temps qu'un verre peut être initialement dépourvu de tensions et présenter les inconvénients d'un verre trempé.

PREMIÈRE PARTIE : COURBES DE RECUIT

On sait depuis longtemps que les différentes propriétés physiques d'un verre dépendent dans une large mesure du traitement thermique auquel il a été soumis au préalable : autrement dit, le verre présente le phénomène d'hystérésis thermique.

Une étude complète de la variation d'indice (à la température ordinaire) en fonction du recuit a été faite par Lebedeff (2). Je me suis proposé de reprendre ce travail et d'étudier dans les mêmes conditions la variation du coefficient de dilatation.

Dans tout ce qui suit j'opère à pression constante, la température seule étant variable.

Méthode de mesure et sa justification.

Dans toutes les expériences qui suivent, l'indice de réfraction est mesuré à froid : l'échantillon à étudier est sorti du four à une température déterminée et refroidi brusquement à l'air jusqu'à la température ordinaire (20° environ); c'est alors qu'on mesure son indice.

(1) G. Berndt, Influence des tensions sur les propriétés des verres d'optique. *Zeits. f. Instrumentenk.*, 40 (1920), 20, 37, 56, 70.

(2) *Revue d'Optique*, 5 (1926), p. 1.

Les mesures opérées à froid sont bien plus rapides et plus faciles que les mesures opérées à chaud, c'est-à-dire faites dans le four même sans refroidissement. Pour justifier l'emploi de ce mode opératoire, il faut prouver qu'il n'introduit pas de perturbations : autrement dit, que le refroidissement est assez brusque pour que le verre n'ait pas le temps de se transformer dans une mesure susceptible de changer l'allure des phénomènes. Cette justification résulte des deux faits suivants :

1^o Si l'on compare la courbe que j'ai obtenue par des mesures à froid pour le coefficient de dilatation (fig. 19) avec des courbes de variation de volume mesurées

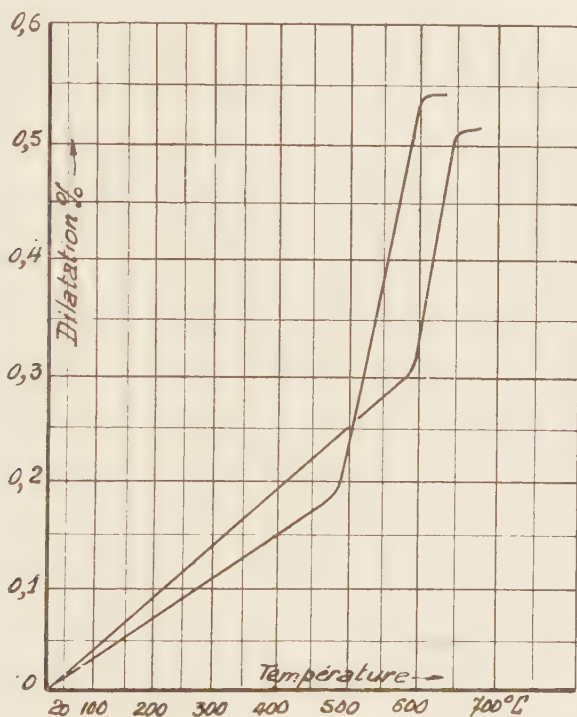


FIG. 18. — Courbes de variation de volume pour deux borosilicates-crowns.
Reproduit d'après Long : Les propriétés physiques et la fusion du verre, fig. 67
Éditions Dunod.

à chaud par plusieurs auteurs, en particulier avec celles de la figure 18 on constate que cette dernière est bien la courbe intégrale de la mienne, comme l'exige la relation entre le volume et le coefficient de dilatation. Le point anguleux sur la courbe de variation de volume en fonction de la température correspond au saut brusque du coefficient de dilatation, dérivée du volume par rapport à cette température.

2° Les vitesses de transformation du verre, vitesses que j'ai déterminées dans la suite de ce travail, montrent qu'en effet, pendant le refroidissement, le verre n'a pas le temps de se transformer d'une manière notable : tout au plus le palier inférieur de la courbe de recuit (fig. 19) pourrait-il être plus bas, sans que l'allure générale de la courbe en soit affectée.

LES EXPÉRIENCES

Tracé des courbes de recuit.

Un plateau d'un borosilicate-crown finement recuit a été débité en petits morceaux de $5 \times 5 \times 1$ mm environ. Ces échantillons ont été placés dans un four électrique à résistance et chauffés à la vitesse de 2° par minute.

A des températures fixées d'avance (1), c'est-à-dire 300°, 400°, 450°, 500°, 560°, 580°, 600°, 620°, 700°, 730° C, on enlevait rapidement du four quelques échantillons, qui étaient alors soumis à un refroidissement brusque par l'air ambiant. Enfin, on a fait fondre un échantillon de verre dans la flamme et on a recueilli la goutte refroidie comme précédemment (à l'air ambiant), ce qui a fourni un échantillon refroidi à partir de la température de fusion (1 000° C environ).

On a ensuite mesuré le coefficient de dilatation δ (entre + 15° et + 50°), ainsi que l'indice n de tous ces échantillons (l'indice par le réfractomètre Pulfrich, le coefficient de dilatation par le dilatomètre interférentiel Arnulf (2), mesures faites par M. Guériau).

Voici les valeurs obtenues :

TABEAU IV

t	20°	300°	400°	450°	500°	560°	580°	600°	620°	640°	730°	1 000°
$\delta \times 10^6$	6,3	6,3	6,3	6,2	5,8	6,2	6,1	6,6	6,8	7,6	8,0	8,0
n	1,51991	991	987	987	989	980	969	716	436	403	382	383

Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 19. Je les appelle les courbes de variation des constantes physiques en fonction du *recuit*, c'est-à-dire en fonction de la température à partir de laquelle a eu lieu le refroidissement.

La courbe d'indice est tout à fait semblable à celle de Lebedeff. La différence entre les indices relatifs aux valeurs extrêmes du recuit est de 0,006.

(1) Par une étude préliminaire, on a déterminé ces températures de manière à avoir une meilleure distribution des points sur la courbe.

(2) *Revue d'Optique*, 3 (1924), p. 264. Réunion de la Société de Physique du 3 février 1932.

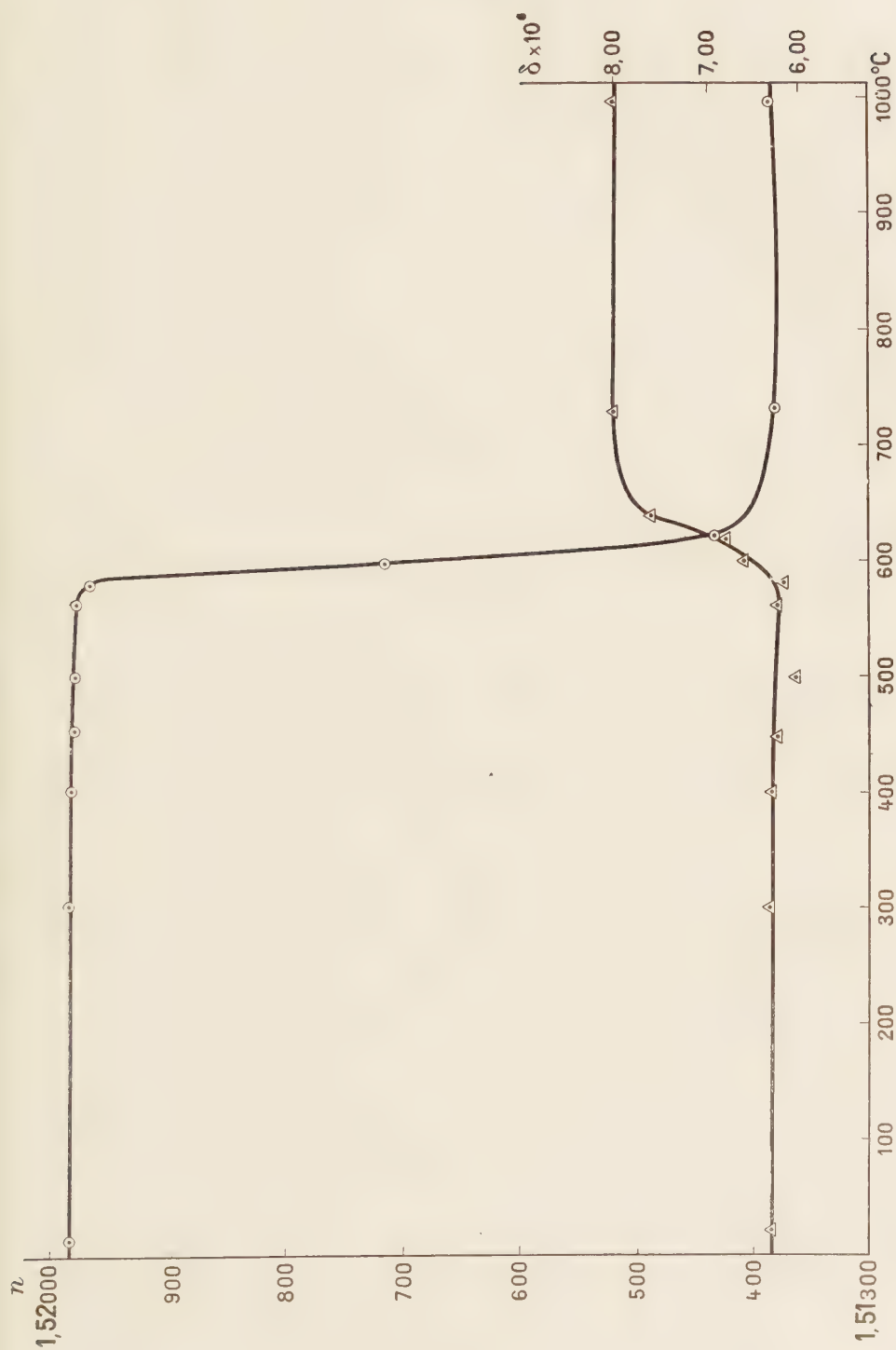


Fig. 19.

Points ronds : valeurs de l'indice de réfraction. Points triangulaires : valeurs du coefficient de dilatation.

La courbe de variation du coefficient de dilatation (observée entre $+ 15^{\circ}$ et $+ 50^{\circ}$ C), tracée pour ces échantillons trempés à différentes températures, affecte une allure analogue à celle de la courbe d'indice, avec variations brusques pour les mêmes valeurs de température. Mais cette fois le sens de la variation est inversé : le coefficient de dilatation diminue avec le recuit.

Il reste à peu près constant pour les échantillons traités au-dessous de 550° C, augmente rapidement (de 30 p. 100 environ pour la fonte employée) entre 550° et 650° et redevient constant pour les échantillons trempés au-dessus de 650° (1).

La différence entre les coefficients de dilatation des états α et β est tellement grande qu'on pourrait difficilement souder l'un à l'autre deux morceaux du même verre dont un est en α , l'autre en β . On sait, en effet, que cette opération n'est aisée que si la différence entre les deux coefficients de dilatation est tout au plus égale à 10 p. 100. Or elle est de 30 p. 100 dans le cas actuel.

Un échantillon finement recuit sera celui qui, pour la composition donnée du verre, aura l'indice le plus élevé et le coefficient de dilatation le plus bas. Les variations d'indice et du coefficient de dilatation dues aux tensions introduites par le refroidissement sont parfaitement négligeables devant celles dues à la variation de la structure ; elles agissent d'ailleurs dans le sens contraire.

INFLUENCE DES TENSIONS SUR LA FORME DE LA COURBE DE RECUI. — Dans certaines conditions on peut observer directement la part des variations d'indice qui relève des tensions mécaniques.

Pour cela il faut pousser la courbe de recuit jusqu'à la température de fusion du verre étudié. La figure 20 représente deux courbes de ce genre, θ_R étant la température approximative de ramollissement suffisant pour que les tensions puissent naître.

Les valeurs numériques correspondantes sont données dans le tableau V.

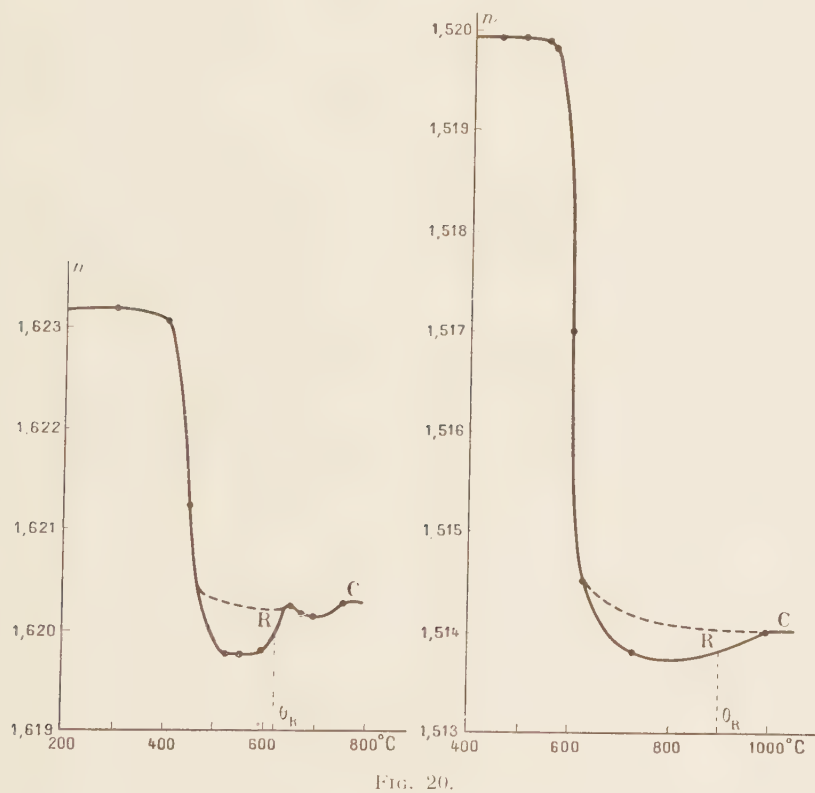
Les courbes en question ont été obtenues en partant d'un verre dépourvu de tensions (vérifié au comparateur à compression). Les tensions mécaniques engendrées par la viscosité ne pouvaient naître dans ce verre que si on le portait à une température supérieure à la température de ramollissement et dans ce dernier

(1) Comme la variation du coefficient de dilatation concorde (au sens près) avec celle de l'indice, on peut déterminer le coefficient de dilatation d'une fonte pour toute la gamme du recuit en connaissant les valeurs extrêmes de son coefficient de dilatation et la position de l'échantillon étudié sur sa courbe d'indice. La mesure du coefficient de dilatation est ainsi ramenée à celle, bien plus facile, de l'indice.

Pour les échantillons refroidis à une température voisine de celle de transformation, les mesures du coefficient de dilatation par la méthode employée sont moins précises, les échantillons n'étant pas homogènes.

TABLEAU V

Borosilicate crown (1)		Flint dense	
θ	n	θ	n
20°	1,5199	20°	1,6232
450°	99	300°	231
500°	99	400°	213
550°	98	450°	198
580°	97	525°	198
640°	40	550°	198
730°	38	600°	198
1 000°	40	650°	203
		675°	202
		700°	202
		750°	203



Flint H-717.

Borosilicate-crown H-360.

(1) C'est le même verre que celui cité dans le tableau IV.

cas, comme le refroidissement dans notre mode opératoire est très brusque, elles devraient être très importantes.

Il résulte de là que les tensions n'influent aucunement sur la forme de la courbe de recuit relative à des températures inférieures à θ_R et au contraire modifient sensiblement cette courbe pour $\theta > \theta_R$.

C'est ce qui se manifeste très clairement sur la figure 20 par le crochet R C. On vérifie bien toutes les particularités que nous avons signalées.

1° La variation d'indice correspondant au crochet se produit à partir de la température à laquelle le ramollissement est assez poussé. Elle est donc due aux tensions mécaniques.

2° Le sens de cette variation est contraire à celui que provoque le passage de α à β et sa valeur absolue n'est qu'une faible partie de cette dernière.

On a en effet :

	Pour le flint	Pour le borosilicate
$\Delta n_{\text{transformation}}$	$= 3,8 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$
$\Delta n_{\text{tensions}}$	$= 5 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}

On voit en même temps que, si on trace la courbe de recuit d'un verre non dépourvu de tensions, la variation d'indice entre α et β est en apparence diminuée, puisqu'on mesure au lieu de $\Delta n_{\text{transformation}}$, la différence $\Delta n_{\text{transformation}} - \Delta n_{\text{tensions}}$ (courbe en pointillé sur la fig. 20). Je souligne que ceci n'est possible qu'en partant d'un échantillon initialement en β ; car je n'ai pas réussi à obtenir un échantillon en α possédant des tensions (1).

Il n'est pas possible d'observer le phénomène cité sur toutes les courbes de recuit, même en poussant la température assez loin, car une fois la température de ramollissement dépassée, l'échantillon, de dimensions très petites, prend la forme d'une goutte. Or pour effectuer les mesures d'indice il faut avoir deux surfaces polies. Vu les dimensions de l'échantillon le polissage pénètre souvent jusqu'au milieu de l'échantillon, où, le refroidissement étant le plus lent, les tensions mécaniques sont très réduites et ne peuvent produire qu'une très faible variation d'indice. Effectivement les mesures faites au milieu de l'échantillon n'indiquent aucune variation d'indice lors du passage par la température θ_R .

Nous avons là une preuve supplémentaire que cette variation est bien due aux

(1) Toutes mes courbes de recuit (fig. 19, 20 et 21) ont été obtenues, au contraire, en partant d'un échantillon initialement en α . De cette manière l'influence des tensions se trouve écarté, tant qu'on n'arrive pas au ramollissement, et on observe vraiment la valeur $\Delta n_{\text{transformations}}$.

tensions mécaniques, car, si elle était provoquée par un retour partiel à l'état α , elle serait la plus forte à l'endroit où le refroidissement est le plus lent. En outre, il n'y aurait aucune raison pour que, la température augmentant, l'indice arrive à un palier inférieur à n_β .

Revenons maintenant aux variations provoquées par la transformation.

Variation totale d'indice et sa relation avec la température θ_β .

J'ai étudié la variation d'indice en fonction du recuit pour plusieurs autres verres. Le tableau VI donne les résultats des mesures et la figure 21 les courbes d'indice tracées selon ce tableau (1).

TABLEAU VI

Crown haute dispersion		Fluor-crown M-381	
θ	n	θ	n
20°	1,5184	20°	1,4684
408°	84	300°	84
512°	60	325°	80
527°	60	365°	80
550°	59	400°	63
577°	59	410°	59
600°	58	475°	44
630°	58	500°	44
650°	58	530°	44
675°	58	600°	45

Flint léger M-362		Baryum-crown léger K-545	
θ	n	θ	n
20°	1,5727	20°	1,5423
316°	28	400°	423
370°	26	450°	424
409°	27	475°	424
432°	27	500°	423
450°	26	515°	424
475°	15	530°	421
500°	07	550°	418
530°	07	600°	370
550°	06	680°	360
620°	07	800°	361

(1) Les points relatifs au flint dense se placent moins bien sur la courbe. Je suppose que les erreurs viennent des difficultés rencontrées dans les mesures d'indices aussi élevés, pour lesquelles je n'étais pas bien outillée.

Baryum-crown dense M-252		Flint dense H-717	
θ	n	θ	n
20°	1,5946	20°	1,6245
400°	946	375°	245
500°	946	400°	244
540°	946	410°	245
560°	946	420°	245
580°	946	430°	243
600°	945	440°	245
620°	945	450°	244
650°	943	460°	244
700°	888	470°	243
750°	878	490°	240
800°	878	510°	242
		520°	225
		530°	222
		540°	218
		550°	217
		570°	217
		590°	214
		610°	215
		650°	214
		700°	214

Flint extradense H-926	
θ	n
20°	1,7886
306°	889
350°	889
375°	887
400°	880
425°	870
450°	859
500°	856
550°	857

Dans tous les cas, l'allure de la courbe est la même : deux branches parallèles à l'axe des températures se raccordant par un arc à grande pente. La différence entre les valeurs extrêmes de l'indice, que nous appellerons la variation totale d'indice Δn , reste toujours bien supérieure à celle que peuvent provoquer les tensions mécaniques. Les points A et B sur les courbes sont ceux en lesquels un des indices extrêmes est pratiquement atteint (à 1×10^{-5} près). L'intervalle des températures qui séparent B de A sera appelé dans la suite le domaine de transformation et l'abscisse du point B à partir de laquelle l'état β existe seul, le point de transformation du verre (1). Pour les verres étudiés, il varie entre 450° et 700° C.

(1) La raison de cette dénomination sera expliquée plus loin (pp. 79-80).

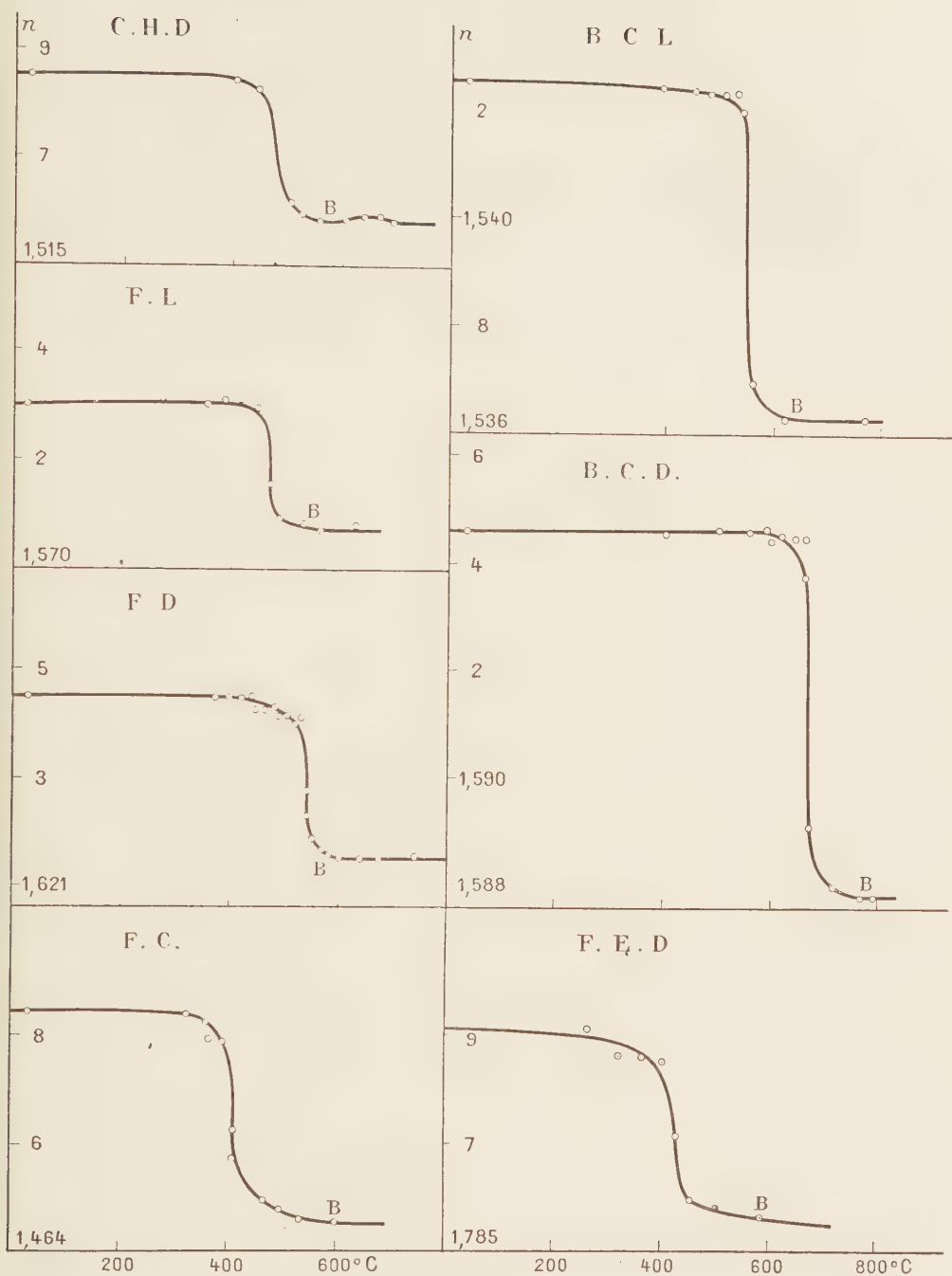


FIG. 21.

- C. H. D. Crown haute dispersion.
 F. L. Flint léger M-342.
 F. D. Flint dense H-717.
 F. C. Fluor-crown M-381.
 B. C. L. Baryum-crown léger K-545.
 B. C. D. Baryum-crown dense M-252.
 F. E. D. Flint extradense H-926.

La comparaison des courbes de la figure 21 entre elles m'a suggéré l'existence d'une relation entre la variation totale d'indice Δn et la température θ_β du point de transformation.

J'ai entrepris alors une étude plus attentive de cette relation.

Pour ce faire, j'ai tracé pour plusieurs verres les courbes de variation d'indice en fonction du recuit, analogues à celles de la figure 21 ; mais cette fois la vitesse de chauffe était la même pour tous ces verres, à savoir 2° par minute⁽¹⁾. Ces courbes ont permis de déterminer les grandeurs Δn et θ_β , caractéristiques pour un verre donné, mais variant d'un verre à un autre. Le tableau VII donne les résultats de ces mesures.

TABLEAU VII

	$\Delta n \times 10^3$	θ_β
Baryum-crown dense	6,5	750°
Borosilicate-crown	6,1	650°
Baryum-crown léger	5,8	630°
Flint-baryte	4,8	620°
Fluor-crown	3,9	600°
Flint extradense	2,8	575°
Crown haute dispersion	2,6	560°
Flint dense	2,6	560°
Flint léger	2,1	510°

Il se confirme qu'une relation existe entre ces deux grandeurs : un point de transformation plus élevé est toujours accompagné d'une variation Δn plus grande. Les points $\Delta n = f(\theta_\beta)$ déterminent une courbe en S représentée sur la figure 22.

Cette courbe peut servir pour déterminer d'avance l'indice n d'un verre en α (c'est-à-dire dans son état le plus apte à être utilisé dans les instruments de précision).

Prenons en effet un verre à sa sortie du creuset de fusion ; il a été refroidi rapidement, il est donc en un état très voisin de β . Mesurons son indice de réfraction n_β . Déterminons rapidement la température θ_β au moyen d'un dilatomètre Chevenard⁽²⁾ par exemple. La courbe de la figure 22 donne alors Δn et par conséquent n_α , on a en effet :

$$n_\alpha = n_\beta + \Delta n.$$

(1) Nous verrons dans la suite (fig. 27) que la vitesse de chauffe n'affecte ni Δn , ni θ_β , elle change seulement la forme de la partie descendante. Au moment où l'étude actuelle a été faite, je n'avais pas eu de preuves suffisantes de l'invariabilité de Δn et de θ_β . Aussi ai-je préféré refaire les courbes de la figure 21 avec toujours la même vitesse de chauffe. Les résultats étaient d'ailleurs identiques dans les deux cas, ce qui constitue une preuve supplémentaire de l'invariance de Δn et θ_β et permet de ne plus s'inquiéter du choix de telle vitesse de chauffe ou telle autre.

(2) θ_β est la température au-dessous de laquelle la transformation de β en α commence, donc au-dessous de θ_β le coefficient de dilatation commence à varier, ainsi que l'indice de réfraction. Le premier se prête à une détermination plus rapide que le second.

La connaissance de Δn permet de se rendre compte si le recuit d'une fonte est suffisant pour l'emploi qu'on se propose.

Du point de vue théorique, la courbe $\Delta n = f(\theta\beta)$ permettra peut-être de tirer quelques conclusions au sujet de la structure du verre, en particulier de la parenté entre le verre, le quartz et la silice vitreuse. Dans ce but, il serait intéressant de

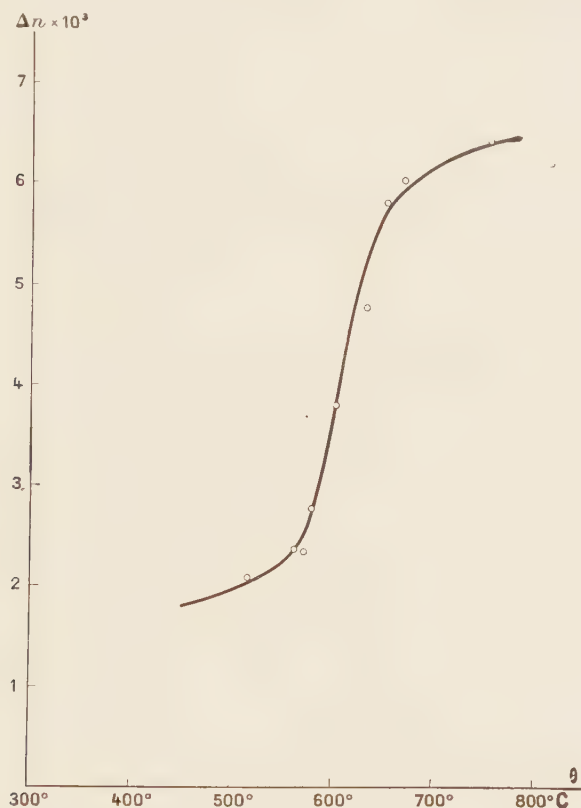


FIG. 22.

Les verres employés pour tracer cette courbe sont : baryum crown dense ($\Delta n = 6,5 \times 10^{-3}$) ; borosilicate crown ($\Delta n = 6,1 \times 10^{-3}$) ; baryum crown léger ($\Delta n = 5,8 \times 10^{-3}$) ; flint baryte ($\Delta n = 4,8 \times 10^{-3}$) ; fluor crown ($\Delta n = 3,9 \times 10^{-3}$) ; flint extradense ($\Delta n = 2,8 \times 10^{-3}$) ; crown haute dispersion ($\Delta n = 2,6 \times 10^{-3}$) ; flint dense ($\Delta n = 2,6 \times 10^{-3}$) ; flint léger ($\Delta n = 2,1 \times 10^{-3}$).

voir si, pour ces derniers, les points $\Delta n = f(\theta)$ se placent sur la courbe précédente.

L'allure des courbes de recuit (fig. 19-21) confirme bien l'existence dans le verre des deux états limites, correspondant respectivement aux deux branches horizontales. Ce sont précisément les deux états α et β qui pour Le Châtelier représentaient deux variétés allotropiques du verre.

Nous verrons dans la suite que l'intervalle de températures, compris entre les points A et B qui délimitent les deux états extrêmes, constitue un domaine de transformation dans lequel les états stables du verre sont les états intermédiaires entre α et β . Ceci indiquerait que, contrairement à l'hypothèse de Le Châtelier, α et β ne sont pas deux variétés allotropiques. Nous verrons en détails dans la deuxième partie de ce chapitre comment se comporte le verre dans le domaine de transformation.

APPLICATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS

Position sur la courbe du recuit.

Pour compléter l'étude des indices dans les deux plateaux utilisés au chapitre I, j'ai déterminé leurs positions sur la courbe de recuit, comme le représente la figure 23.

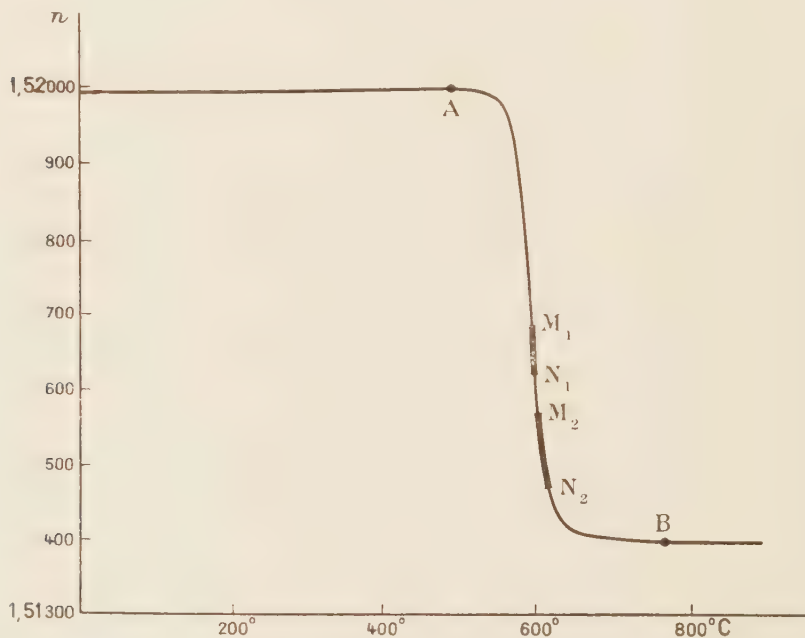


FIG. 23.

Tous les indices de l'échantillon I sont situés entre les points M_1, N_1 ; ceux de l'échantillon II entre les points M_2, N_2 (fig. 23).

Dans les deux cas on se trouve sur la partie verticale de la courbe : autrement dit, les deux verres sont en des états intermédiaires entre α et β . Ces états sont plus proches de β dans le deuxième échantillon, l'arc $M_2 N_2$ étant plus rapproché du point B que l'arc $M_1 N_1$.

Nous voyons que l'état n'est pas le même en tous les points de la masse des échantillons, puisqu'il existe dans ce volume des indices différents. J'expliquerai en détails comment se produit cette hétérogénéité dans l'étude du domaine de la transformation.

Du point de vue pratique, il faut souligner l'importance de la variation du coefficient de dilatation et de celle de l'indice entre les deux états extrêmes.

Nous avons vu dans notre étude générale comment le premier de ces facteurs détermine la déformation des surfaces optiques, tandis que le deuxième provoque la déformation de la surface d'onde; tous deux introduisent donc des aberrations.

Influence de la variation du coefficient de dilatation.

J'ai étudié dans le chapitre I (p. 2^e à 2^e) la distribution des indices dans la masse d'un verre trempé. Du même coup, la distribution du coefficient de dilatation se trouve déterminée, comme il a été expliqué précédemment.

Or, nous avons vu que les diamètres AB et CD des figures 11 et 12 ont joué des rôles particuliers et analogues, d'une part dans la distribution de l'indice et du coefficient de dilatation (c'est-à-dire en dernière analyse dans la distribution des états intermédiaires entre α et β), d'autre part dans la déformation des surfaces, étudiée dans la première partie de ce travail.

Cette relation étroite s'explique si on suppose que la déformation des surfaces avec la température est provoquée précisément par la variation du coefficient de dilatation d'un point à l'autre de la masse du verre. Pour rendre cette idée plus claire, prenons un exemple numérique relatif à l'échantillon II étudié plus haut.

Connaissant les indices aux points A et B de sa surface (fig. 12 *b*) nous trouvons, en nous référant aux courbes de la figure 19, les coefficients de dilatation δ en ces points :

$$\begin{aligned}\delta_A &= 6,7 \times 10^{-6} ; \\ \delta_B &= 6,1 \times 10^{-6} .\end{aligned}$$

La différence entre ces valeurs est de 5 pour 100. Prenons à une température déterminée un plateau à faces planes et parallèles, d'épaisseur 3 cm, fait avec notre verre, et élevons la température de 30° (1). La variation d'épaisseur au point A est :

$$de_A = 3 \times 6,7 \cdot 10^{-6} \times 30^\circ = 60 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 60 \mu ;$$

celle du point B :

$$de_B = 3 \times 6,1 \cdot 10^{-6} \times 30^\circ = 54 \cdot 10^{-4} = 54 \mu .$$

(1) Variation moyenne entre l'hiver et l'été.

La différence d'épaisseur entre A et B est de $4\ \mu$. Si, par exemple, ce plateau était travaillé à la teinte plate, ce qui veut dire que ses deux faces seraient planes et parallèles à une fraction de micron près, après l'échauffement on aurait eu entre elles 22 franges pour $\lambda = 0\ \mu,546$. Ce plateau, excellent en ce qui concerne le parallélisme des faces à 0° par exemple, serait à 30° assez médiocre et impossible à employer dans bien des cas de précision.

Cet exemple ne fait qu'illustrer le fait général que j'ai déjà expliqué plus haut (p. 35), à savoir que l'évolution de la surface dépend du coefficient de dilatation lorsque la température varie.

Elle sera identique en tous les points où ce coefficient de dilatation (et en même temps l'indice) est le même : d'où l'absence de déformation le long du diamètre CD du premier échantillon. Elle va être d'autant plus différente entre deux points que le coefficient de dilatation (et l'indice) est plus différent : d'où une déformation importante le long du diamètre AB.

L'allure des phénomènes observés dans la première partie semble maintenant évidente, alors qu'elle était incompréhensible si on ramenait les déformations aux tensions mécaniques.

Variation avec le temps.

L'influence de la température est ainsi expliquée. Mais il y a plus. Nous avons vu que l'état β et les états intermédiaires figés à la température ordinaire se trans-

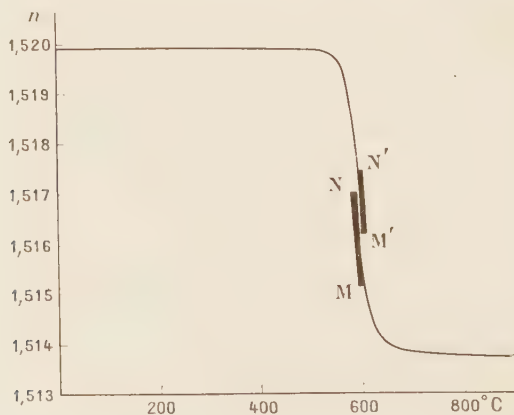


FIG. 24.

forment lentement en α . La variation de la forme de la surface avec le temps est expliquée du même coup.

DÉPLACEMENT SUR LA COURBE DE RECUIT. — Revenons encore à la variation de l'indice de réfraction avec le temps et voyons comment l'ensemble des indices de l'échantillon étudié s'était déplacé sur la courbe de recuit. La figure 24 montre sa position initiale MN (première série de mesures) et sa position M'N' après 16 mois (dernière série des mesures). Les points M et M' correspondent à l'indice le plus faible (état le plus voisin de β) existant à la surface du verre, les points N et N' à l'indice le plus fort (état le plus voisin de α).

Or, nous avons déjà remarqué, en étudiant la variation avec le temps, que pour un même temps la transformation est d'autant plus grande que l'indice initial est plus faible. Dans la figure 24 ceci s'exprime par le fait que le déplacement MM' du point M est bien plus grand que le déplacement NN' du point N. Il en résulte que le segment M'N' est plus petit que le segment MN : au cours de l'évolution, le segment MN, en se déplaçant vers le haut de la courbe du recuit, se contracte.

Cela signifie que la différence entre les valeurs extrêmes d'indice observées dans le verre diminue au cours de l'évolution. Au début de mes expériences, elle était, de 187×10^{-5} (différence entre M et N) ; à la fin elle n'est plus que de 125×10^{-5} . Le parcours entier MN' correspond à une transformation de 5 ans 2 mois (1).

Du point de vue structure physico-chimique du verre, on peut encore énoncer ce résultat de la manière suivante : la transformation spontanée d'un état quelconque du verre à l'état α est d'autant plus lente que l'état initial est plus voisin de α . Donc à mesure que la transformation se poursuit dans la masse du verre, les états en différents points du verre diffèrent de moins en moins : le verre devient de plus en plus homogène.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — On peut retrouver la relation entre l'état initial du verre et la vitesse de transformation en cherchant à interpréter physiquement l'hypothèse qui nous a servi pour construire la courbe $n = n_{\infty} - Ae^{-\beta t}$ (pp. 31-32).

Puisque la loi de variation de l'indice en fonction du temps est la même pour tous les points de la surface, c'est que la valeur de l'indice n'' au temps t'' ne dépend, dans les conditions de l'expérience, que de la position du verre sur la courbe de recuit (2).

Or, cette position détermine le recuit du verre, ou encore l'état du verre. C'est donc de cet état initial seulement que dépend la vitesse de transformation.

L'hypothèse employée pour construire la courbe générale de la figure 16 revient

(1) Voir fig. 16.

(2) Il faudrait faire ici une restriction. Il est très probable que les tensions influent sur la vitesse de transformation, puisque, comme nous l'avons mentionné, la pression a de l'influence. Or, l'état des tensions varie d'un point à l'autre de notre échantillon (Cf. p. 29 ren-

ainsi à regarder les différents points de la surface du verre comme étant différemment recuits, c'est-à-dire qu'ils représentent les différents degrés d'évolution entre β et α . Le fait que les courbes partielles constituent bien des branches d'une même courbe générale confirme donc la supposition suivant laquelle la variation du verre est due à la transformation de l'état β , à travers les états intermédiaires, en état α , transformation qui n'a pas eu le temps de s'effectuer lors d'un refroidissement rapide.

Mes résultats, je viens de le souligner, ne sont valables que pour une température et une pression constantes : le coefficient n_{∞} (et par son intermédiaire A) et le coefficient B des formules (2) et (3) sont, en effet, deux fonctions de la température et de la pression (1).

Physiquement parlant, ces deux facteurs agissent sur l'allure de la transformation spontanée du verre dans le temps. Dans la deuxième partie de ce chapitre, j'étudierai cette influence dans différents cas.

* * *

J'espère avoir montré combien il est plus important pour le choix d'un verre de précision de se rendre compte de son homogénéité physico-chimique que de mesurer ses tensions (2).

L'exemple qui suit montre que la structure physico-chimique du verre est tout aussi importante pour son emploi dans des conditions différentes de celles qu'on rencontre dans les appareils optiques et que j'ai discutées plus haut.

Etude d'un verre industriel sans tensions.

J'ai été amenée à faire quelques essais pour une usine de lampes de T. S. F. Certaines ampoules éclataient sans cause apparente, le verre ayant été vérifié par la méthode habituelle de disparition des tensions.

J'ai tracé la courbe de recuit pour ce verre soi-disant « recuit ». Le mode opératoire est celui décrit page 38.

voit (1). Mais nos mesures d'indice se rapportent aux points situés *sur la surface* de l'échantillon, et sur toute la surface l'état des tensions est le même.

(1) n_{∞} est l'indice de l'état qui est stable dans les conditions de l'expérience. Ainsi à la pression atmosphérique, pour $\theta < \theta_{\alpha}$, $n_{\infty} = n_{\alpha}$; pour $\theta > \theta_{\beta}$, $n_{\infty} = n_{\beta}$. Une explication détaillée est donnée dans la deuxième partie de ce chapitre (p. 69).

(2) On a d'ailleurs remarqué qu'un verre trempé, ayant beaucoup de tensions, se comporte parfois à l'usage bien mieux qu'un autre, en ayant peu. Ainsi les astronomes, qui opèrent sur de très grandes pièces optiques, après de nombreuses études, acceptent des tensions assez importantes dans leur verre, à condition qu'elles soient de révolution et bien régulières (Coudé, thèse à la Faculté des Sciences de Paris, pp. 125-139).

Le tableau VIII et la courbe 25 représentent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction et le coefficient de dilatation (1).

TABLEAU VIII

θ	n	$\alpha \times 10^6$
20°	1,48159	2,44
300°	175	
400°	187	
425°	207	
450°	205	
475°	219	2,18
500°	240	3,28
525°	156	
550°	129	
575°	124	
600°	122	1,93
650°	149	
700°	151	2,36

Ces courbes n'ont pas du tout l'aspect de celles des figures 19 et 21, comme cela aurait dû avoir lieu si le verre était vraiment recuit.

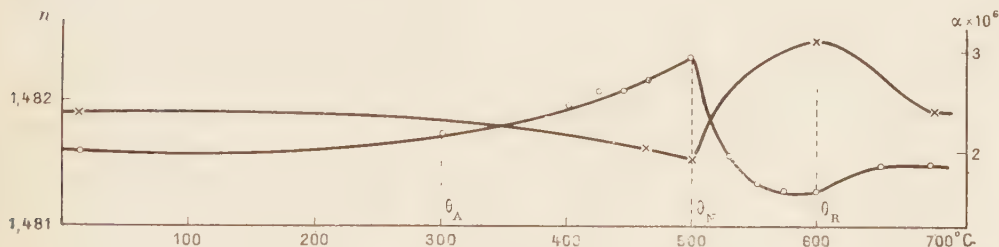


FIG. 25.

○ — indice de réfraction n .
 × — coefficient de dilatation α .

Dimensions des échantillons : $d=3$ mm ; $e=1$ mm ; vitesse de chauffe : 4° par minute.

Les courbes partent de valeurs très proches de celles de β , le verre était donc presque entièrement en β .

On ne peut évidemment observer une variation sensible que lorsqu'on arrive à des températures pour lesquelles la transformation est suffisamment rapide

(1) Vu la difficulté des mesures du coefficient de dilatation, il n'a été mesuré que pour quelques échantillons. Ces mesures soulignent l'analogie de ses variations avec celles de l'indice.

pour être observée pendant le temps de l'essai (température θ_A de la figure ; la vitesse de transformation dépend de la température, comme nous l'avons déjà dit et comme nous le verrons en détails dans la suite). A partir de ce moment l'état du verre évolue vers α (l'indice augmente, le coefficient de dilatation diminue), puisqu'il en est plus éloigné que ne l'exige la température. Mais comme la température monte, l'état dans lequel le verre devrait normalement se trouver devient de plus en plus voisin de β (comme il résulte des courbes de recuit, fig. 19). On arrive donc à une température pour laquelle le verre atteint son état normal. C'est la température θ_N de la figure 25. La température augmentant toujours, l'état du verre commence à évoluer vers l'état β : on revient à l'allure normale des courbes de recuit (l'indice de réfraction diminue, le coefficient de dilatation augmente jusqu'à la valeur correspondant à l'état β).

Les courbes de la figure 25 montrent encore une irrégularité : à partir de la température de ramollissement θ_R , l'indice augmente et le coefficient de dilatation diminue de nouveau. Ce phénomène est dû à des tensions mécaniques, qui apparaissent lors du refroidissement brusque de l'échantillon suffisamment ramolli, sorti du four. On l'a expliqué en détails précédemment (pp. 40 à 43, fig. 20).

Indépendance réciproque des tensions mécaniques et de l'hétérogénéité physico-chimique.

L'exemple décrit montre encore une fois qu'il ne suffit pas de supprimer les tensions mécaniques dans un verre pour éviter les inconvénients de la trempe.

Pour conduire un recuit, on doit toujours avoir présents à l'esprit les deux aspects de la question :

a) Suppression des tensions, pour laquelle la méthode a été indiquée par Williamson et Adams (pp. 5-6).

b) Homogénéité physico-chimique du verre, de beaucoup plus importante. Pour l'assurer, le recuit doit être conforme aux méthodes déduites des lois de transformation du verre. Ces lois seront étudiées dans la suite, en particulier la vitesse de transformation aux différentes températures.

Je tiens à souligner que les deux facteurs énumérés sous a) et b) sont dans une large mesure indépendants l'un de l'autre.

Pour montrer leur indépendance complète, il faudrait pouvoir prouver l'existence, à la température ordinaire, des quatre états suivants :

- I. Verre en α pratiquement dépourvu de tensions.
- II. Verre en α ayant des tensions.
- III. Verre en β pratiquement dépourvu de tensions.
- IV. Verre en β ayant des tensions.

Le 1^{er} et le 4^e cas correspondent à la simultanéité de présence ou d'absence de deux inconvénients.

Le verre I est naturellement le plus apte aux applications optiques. Nous avons vu qu'on peut l'obtenir, puisque c'est en partant d'un verre de ce genre que nous avons tracé les courbes du recuit (1).

Le verre IV, très mauvais pour les usages optiques (·), est évidemment le plus facile à obtenir, puisqu'il suffit de fondre un échantillon, puis de le refroidir très brusquement. J'ai préparé un tel verre pour étudier le crochet R C des courbes de la figure 20. J'ai pu obtenir également l'exemple d'un verre sous la forme III presque pure, et cela me permet déjà d'affirmer que la présence des tensions et l'hétérogénéité physico-chimique du verre, ou bien leur absence et son homogénéité, ne sont pas nécessairement simultanés (comme nous l'avons déjà observé plus haut).

Sont-ils complètement indépendants (le verre existe sous la forme II), ou bien un verre homogène en α est-il nécessairement dépourvu de tensions ?

Je ne peux encore répondre à cette question, n'ayant pas obtenu d'échantillon sous la forme II et d'autre part n'ayant aucun renseignement sur l'impossibilité de leur préparation.

Je me bornerai donc à décrire comment on obtient le verre sous la forme III. Je tiens à le faire avec quelques détails, car si l'existence des formes I et IV était depuis longtemps regardée comme évidente, celle de III (et éventuellement de II) provoque toujours l'étonnement et l'incrédulité.

J'ai préparé un verre de ce genre, en partant d'un échantillon sous la forme I.

PRÉPARATION D'UN ÉCHANTILLON EN ÉTAT β DÉPOURVU DE TENSIONS MÉCANIQUES. — Il s'agit :

1^o De transformer α en β par une chauffe et de revenir à la température ambiante sans que β se retransforme en α ;

2^o Pendant toute cette opération, de ne pas introduire de tensions.

Pour trouver le mode opératoire approprié, rappelons les conditions nécessaires pour réaliser séparément I et II.

Comme je l'ai rappelé au début (p. 3), la naissance des tensions mécaniques est attribuée à l'existence du gradient de température dans la masse du verre quand celui-ci est encore plastique. Pour éviter les tensions, il faut donc rendre

(1) La méthode permettant d'obtenir un tel verre sera décrite en détails dans la 3^e partie (p. 81-83).

(2) Je ne puis dire si pour l'usage optique le verre IV est meilleur ou pire que le verre III. Le premier cas correspond à une action retardatrice en ce qui concerne la transformation de β en α , le second à une action accélératrice. Or je ne sais pas quelle est en réalité cette action.

ce gradient aussi faible que possible, tant qu'on n'est pas sur que le verre se trouve en dehors du domaine de plasticité.

D'autre part, pour obtenir l'état β à la température ordinaire, il faut refroidir le verre à partir d'une température à laquelle l'état β est stable. Le refroidissement rapide doit aboutir à une température à laquelle la vitesse de transformation est suffisamment petite pour que cette transformation soit négligeable pour la durée totale des essais. De ces considérations on tire facilement le mode opératoire. Je prends un verre à la température θ_3 du point de transformation ⁽¹⁾ et je le refroidis très rapidement, jusqu'à une température θ_1 , à laquelle la transformation de β en α est suffisamment lente pour les essais. Il se trouve que le refroidissement en question est d'une cinquantaine de degrés (voir deuxième partie de ce chapitre), de sorte que le gradient de température ainsi introduit est suffisamment faible pour ne pas donner naissance à des tensions notables (comme on le verra dans la suite). C'est grâce précisément à la petitesse du refroidissement brusque $\theta_3 - \theta_1$ nécessaire pour figer β qu'on peut l'obtenir sans tensions, car de θ_1 à la température ambiante (20° environ) nous pouvons adopter un refroidissement suffisamment lent pour ne plus introduire de tensions.

On a pris pour cet essai un échantillon finement recuit de borosilicate-crown H-360 ($n_\alpha = 1,519\ 91$ pour $\lambda = 5\ 458\ \text{\AA}$). Cet échantillon, de dimensions $20 \times 10 \times 5\ \text{mm}$, a d'abord été placé entre les nicols croisés, pour vérifier l'absence totale de tension ; en effet il ne rétablissait pas du tout la lumière. Ensuite il a été divisé en deux moitiés, dont l'une a servi pour les essais et l'autre a été gardée à titre de témoin (On verra tout à l'heure l'usage qu'on fait de ce témoin).

La courbe de recuit de ce verre (fig. 19) permet de connaître $\theta_\beta = 600^\circ$. La courbe de vitesse de transformation en fonction de la température, que je donne dans la deuxième partie de ce chapitre (fig. 31), permet de déterminer $\theta_1 = 550^\circ$, une fois adoptée la vitesse de transformation maximum que nous pourrions tolérer dans notre échantillon en β .

Nous sommes ainsi en possession de toutes les données nécessaires pour l'exécution de l'expérience suivant le mode opératoire décrit par ailleurs [6].

Après le repolissage des faces ⁽²⁾ dans l'échantillon ainsi traité, on l'a soumis de nouveau à la vérification des tensions. Regardé entre les nicols croisés, il rétablissait très faiblement la lumière, sans toutefois que sa biréfringence puisse être mesurée avec le compensateur à compression ; celle-ci était donc inférieure à $\delta = 0,004\ \lambda$.

Son indice de réfraction, qui mesuré précédemment (pour $\lambda = 5\ 458\ \text{\AA}$) était $n = 1,519\ 91$, était maintenant $n = 1,514\ 02$. En se reportant à la courbe du

(1) Seuil de l'existence de l'état β .

(2) Ce qui a été nécessaire parce que l'échantillon avait été plongé dans du plomb fondu, voir [6].

recuit, nous voyons que l'échantillon, après le traitement, sans être en β , se place néanmoins tout en bas de la partie descendante de la courbe. Il est dans un état très voisin de β .

Si, à sa sortie du four, notre verre est soumis aux vérifications habituelles, il sera reconnu comme bien recuit. En effet nous avons vu que sa biréfringence est très faible. En plus, comme l'ont constaté les ouvriers opticiens, au cours d'un repolissage il ne présente aucune dureté exagérée et sa surface se travaille très bien. En passant, je souligne que cette dernière constatation prouve que les propriétés mécaniques d'un verre trempé ne sont aucunement des propriétés caractéristiques de l'état β , mais qu'il faut les attribuer aux tensions.

Notre verre sera donc jugé apte aux applications de précision. Or il n'en est rien, car il n'est pas stable et il varie avec le temps. Les dimensions de notre échantillon étaient trop petites pour qu'on pût étudier directement la déformation de ses faces. Par contre j'ai pu constater son instabilité dans le temps, ayant remesuré son indice après 4 mois : j'ai trouvé un indice différent du précédent, à savoir $n = 1,514\ 06$.

Les mesures faites à titre de vérification sur la moitié de l'échantillon conservé comme témoin, ont montré que son indice reste parfaitement stable et égal à sa valeur initiale, $n = 1,519\ 91$.

* * *

Ayant ainsi prouvé que supprimer les tensions ne veut pas dire obtenir un verre optiquement bon, puisqu'on ne supprime pas l'instabilité, je me propose de chercher un traitement thermique qui assurerait au verre des qualités plus satisfaisantes.

Pour ce faire, il faut étudier plus en détails les lois de la transformation de β en α et inversement.

C'est ce que je ferai dans la deuxième partie de ce chapitre.

DEUXIÈME PARTIE : DOMAINE DE STABILITÉ DES ÉTATS INTERMÉDIAIRES ENTRE α ET β

REMARQUES GÉNÉRALES

Dans tout ce qui précède, j'ai examiné les conséquences qui découlent de l'existence dans le verre de deux états limites α et β , ce dernier se transformant spontanément à la température ordinaire pour aboutir à α en passant par des états intermédiaires.

Je souligne que je ne me suis nullement occupée de la nature de ces deux états.

Ayant simplement constaté leur existence et énuméré les facteurs qui semblent déterminer l'état du verre, j'en ai déduit l'existence d'une hétérogénéité physico-chimique du verre et étudié les conséquences de ce manque d'homogénéité. Ces conséquences restent valables quels que soient la nature des différences entre les états α et β et le mécanisme intime de passage de l'un à l'autre.

En effet, en examinant attentivement les considérations développées précédemment, on voit que je me suis basée en dernière analyse exclusivement sur les faits suivants :

1° L'état du verre pris à la température ordinaire (20° environ) dépend de la température θ à partir de laquelle il a été refroidi brusquement. Cet état est caractérisé par les valeurs de toutes les constantes spécifiques du verre (Justification : expérience de Lebedeff, courbes des figures 19, 20, 21).

2° Il existe deux états limites : l'état α que l'on obtient lorsque θ est une température quelconque inférieure à la valeur θ_α caractéristique pour un verre donné ; l'état β que l'on obtient lorsque θ est une température quelconque supérieure à la valeur θ_β , également caractéristique pour un verre donné (Justification comme dans 1°).

3° Lorsque θ est compris entre θ_α et θ_β , on obtient un état intermédiaire entre l'état α et l'état β (Justification comme dans 1° et 2°).

4° A la température ordinaire (20° environ), seul l'état α est stable et peut subsister indéfiniment ; l'état β et les états intermédiaires laissés à eux-mêmes varient spontanément en tendant vers α (Justification : formule $n_\gamma = n_\alpha - Ae^{-Bt}$ courbes des figures 16 et 17).

5° La pression influe également sur l'état du verre. Je tiens à le souligner dès maintenant, quoique je n'ai pas fait agir ce facteur dans ce qui précède, tous mes essais étant faits à une pression constante.

Les faits énumérés se rapportent tous aux observations faites à la température ordinaire. Ceci me paraît essentiel, puisque toutes mes mesures sont faites à froid. Nous avons vu (pp. 36-37) qu'elles semblent donner des résultats conformes à ceux qu'on déduit des mesures à chaud. Toutefois cette vérification me paraît insuffisante pour tirer des résultats obtenus un renseignement quelconque sur la nature des états α et β et des états intermédiaires. La superposition des phénomènes dus à un refroidissement brusque à ceux provenant de l'état du verre rend malaisée une interprétation. En particulier le rôle de la viscosité me semble insuffisamment élucidé.

J'ai essayé de faire avec des échantillons obtenus à froid deux expériences di-

(1) Pour la température ordinaire n_α , qui figure dans cette formule sous sa forme générale, est égal à n_α , suivant les résultats obtenus dans le chapitre I, partie III.

rectes qui pourraient donner un renseignement sur la nature de la différence entre l'état α et l'état β : j'ai déterminé leurs réfractivités moléculaires respectives et j'ai étudié pour les deux les spectres Raman.

Dans les deux cas les résultats sont presque identiques pour α et pour β . Leurs réfractivités moléculaires ne diffèrent que de $8 \cdot 10^{-4}$ de leur valeur.

Les clichés de spectres Raman sont donnés dans la figure 26.

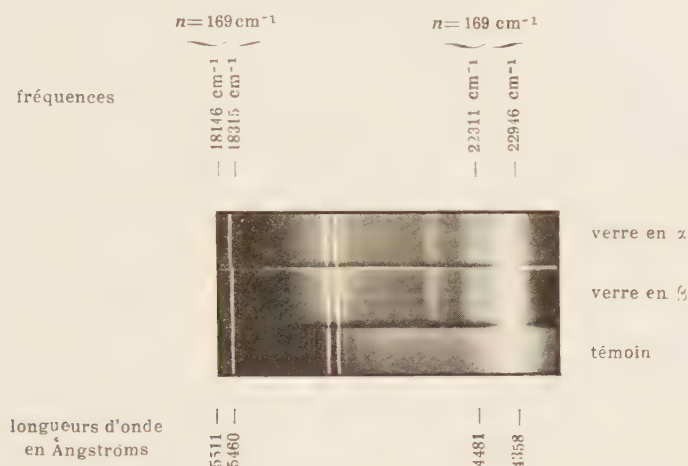


FIG. 26.

Je souligne toutefois que ces expériences n'ont pas été poursuivies assez longtemps pour que leurs résultats négatifs soient concluants. Je les cite seulement pour expliquer clairement l'importance que j'attache à bien montrer l'indépendance de mes résultats expérimentaux précédents vis-à-vis de toute hypothèse concernant la nature des états α et β .

De même dans les expériences qui suivent j'ai toujours pris soin de sauvegarder cette indépendance des conclusions vis-à-vis des hypothèses faites sur la nature intime des états intermédiaires.

Ainsi, l'expression « domaine de transformation » ne signifie dans tout ce qui suit qu'un domaine de températures dans lequel l'état du verre est différent pour chaque température : autrement dit, un domaine dans lequel le verre se transforme quand sa température varie.

C'est dans cet esprit que je chercherai à étudier comment se comporte le verre dans le domaine où se produit la transformation, c'est-à-dire lorsque les conditions de température et de pression sont telles que l'état d'équilibre est intermédiaire entre α et β .

EXPÉRIENCES

Mode opératoire.

Sauf avis contraire j'opère comme précédemment, à pression constante, la température seule étant variable. Je continue à prendre comme paramètre caractérisant l'état du verre son indice de réfraction et à le mesurer à froid. Ce choix a été déterminé par la rapidité et la précision avec lesquelles on peut mesurer ce paramètre, ainsi que par la possibilité d'effectuer ces mesures sur un échantillon de dimensions très réduites. Nous verrons dans la suite que dans nos expériences actuelles tous ces avantages jouent un rôle primordial. La méthode et sa justification ont été données en détails pages 36 à 38. Toutefois dans les expériences actuelles l'emploi de la méthode des mesures à froid obligera à sortir un échantillon du four, à mesurer son indice, à le remettre dans le four, à le ressortir de nouveau après un certain temps de chauffe, et ainsi de suite. Donc, à l'hypothèse générale qui est à la base de la méthode ⁽¹⁾, s'ajoute dans son emploi actuel une deuxième hypothèse, à savoir que les sorties successives du four n'introduisent pas de perturbations dans l'évolution générale du verre.

La justification de cette hypothèse semble résulter de l'expérience suivante : On place dans le four deux échantillons analogues. Le premier est laissé pendant 2 heures sans interruption, puis son indice est mesuré comme il vient d'être expliqué ; le deuxième est retiré du four quatre fois, une fois après chaque demi-heure de chauffe. L'indice mesuré après la dernière sortie est identique à celui de l'échantillon précédent.

Il est évident que l'échantillon doit être choisi suffisamment petit pour que le temps nécessaire à sa mise en équilibre de température avec le four soit négligeable par rapport aux durées des chauffes successives. En même temps sa rapidité de refroidissement dans l'air se trouve accrue.

Dans les expériences qui vont suivre, j'ai employé des échantillons ayant pour dimensions $5 \times 5 \times 1$ mm. On voit toute l'importance que prend pour nous la possibilité d'effectuer la mesure de l'indice sur des échantillons aussi petits.

* * *

Position du problème.

La première question qui se pose lorsqu'on étudie le passage de l'état α à l'état β ou inversement, est de savoir s'il existe un point ou bien un domaine de

(1) On suppose que le refroidissement de l'échantillon depuis sa sortie du four jusqu'à la température ambiante est assez rapide pour que le verre n'ait pas le temps de se transformer d'une manière notable.

transformation. Dans la littérature c'est d'un point de transformation qu'on parle presque exclusivement (1). Cette notion étant employée sans aucune restriction spéciale, il faudrait en déduire que le passage d'un état à un autre s'effectue brusquement : si par exemple on opère à pression constante (c'est ce qui a toujours lieu dans mes expériences), la température seule étant variable, le passage aurait lieu à une température bien déterminée. Différents auteurs indiquent en effet cette température précise pour plusieurs verres (2). En somme la transformation du verre s'effectuerait de manière analogue aux transformations allotropiques ; c'est ainsi d'ailleurs que l'interprétait Le Châtelier (3).

Le premier qui ait envisagé pour le verre l'existence d'un domaine de transformation fut Lebedeff (4). Tammann a été conduit à une hypothèse analogue en étudiant l'état vitreux en général (5).

Il m'a paru intéressant d'étudier cette idée de plus près.

Influence de la vitesse de chauffe sur la forme des courbes du recuit.

J'ai repris les courbes de variation d'indice en fonction du recuit décrites en détail dans la partie précédente, mais en utilisant une vitesse de chauffe différente. Le mode opératoire était dans tous les cas analogue à celui qu'on a décrit précédemment (p. 38). Les résultats sont représentés sur la figure 27 relative à un borosilicate-crown H-360.

La courbe en trait moyen est la reproduction de celle que j'ai donnée sur la fig. 19. Elle a été obtenue avec une vitesse de chauffe de 2 degrés par minute. La courbe en trait fin est relative à la vitesse de 4 degrés par minute. Enfin la courbe en trait épais, que j'appelle d'équilibre, a été obtenue en maintenant le verre à des températures déterminées pendant un temps suffisant pour qu'il prenne son état d'équilibre.

Tout à l'heure je reviendrai en détail sur la manière d'obtenir cette courbe et sur sa signification. Pour l'instant, disons seulement qu'elle constitue la limite pour les courbes à vitesses de chauffe décroissantes : son inclinaison par rapport à l'axe des températures est la plus petite.

Si en partant de cette courbe on augmente de plus en plus la vitesse de chauffe, la pente de la partie descendante des courbes ainsi obtenues se rapproche de plus en plus de la verticale. Ceci explique comment, pour une vitesse suffisante de

(1) Berger, *Glas technische Berichte*, 8 (1930), p. 347 ; Tammann, *Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie*, 197 (1931), p. 1-17.

(2) Berger, Thomas, Turner, *Journal of the Society of Glass Technology*, 18 (1934), 79-87

(3) *C. R.*, 2 (1924), p. 517. *Annales de Physique*, 3 (1925), p. 1.

(4) *Revue d'Optique*, 5 (1926), p. 9.

(5) Tammann, *Der Glaszustand*, pp. 42-43.

chauffe, la transformation donne l'impression d'être brusque: la température pour laquelle la descente verticale aurait lieu serait celle du point de transformation ⁽¹⁾. Pour des vitesses de chauffe plus petites, nous avons affaire à un domaine de

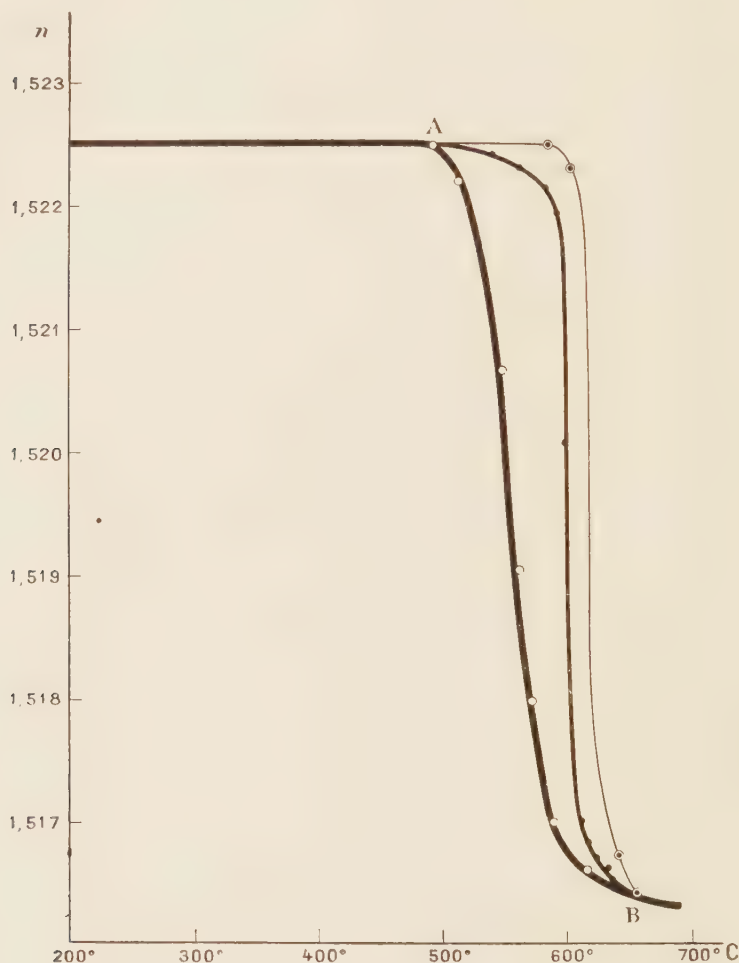


FIG. 27.

transformation. Lorsqu'on se place sur la courbe d'équilibre, ce domaine de transformation est compris entre les points A et B, auxquels correspondent les tempé-

(1) En fait certaines courbes que nous avons données dans la partie précédente de ce chapitre possèdent précisément cette descente verticale: telles par exemple les courbes du baryum-crown dense, du baryum-crown léger (fig. 20); la vitesse de chauffe utilisée pour ces verres est plus grande que pour les autres.

ratures θ_α et θ_β . L'intervalle compris entre ces deux températures est de 120° environ pour les verres étudiés. Il semble d'ailleurs que la grandeur du domaine de la transformation varie peu d'un verre à l'autre, comme nous le verrons dans la suite.

Vérification directe de l'existence des états intermédiaires stables.

Pour prouver que l'intervalle $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$ constitue un véritable domaine de transformation, nous devons montrer qu'à chaque température $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$ correspond un état déterminé du verre, différent de α et de β , et que cet état reste stable tant que la température θ choisie subsiste (à pression constante). J'attire l'attention sur ce dernier point. Nous avons déjà constaté l'existence des états intermédiaires entre β et α , mais c'étaient toujours des états transitoires, qui tendaient spontanément vers α , dans un verre figé par un refroidissement brusque. Ils pouvaient donc résulter simplement du fait que l'état β , figé par ce refroidissement brusque, ne peut se transformer en α , à la température ordinaire, que lentement : les états intermédiaires nous indiqueraient jusqu'à quel point cette évolution lente est déjà accomplie. Mais il restait possible que pour une température bien déterminée et assez élevée le passage de β en α , non gêné par les conditions extérieures, s'effectuât brusquement.

Il faut donc montrer maintenant que l'évolution d'un état vers l'autre passe toujours par ces états intermédiaires et que ces états intermédiaires représentent les états naturels du verre pour toute température de l'intervalle $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$. Autrement dit, que chaque état intermédiaire reste stable à une température θ qui lui correspond.

Pour faire cette étude, il suffit de maintenir à une température déterminée deux échantillons, un en α , l'autre en β (1). Si on a un point de transformation, un de ces états et un seul sera en équilibre, et un des deux échantillons ne variera pas. Si au contraire, pour la température choisie, l'équilibre correspond à un état intermédiaire entre α et β , les deux échantillons varieront, et leurs indices tendront vers une même limite, qui caractérisera l'état d'équilibre. Au moment où cette expérience a été faite, j'étais déjà en possession des courbes en trait moyen et en trait fin de la figure 27, ce qui m'a permis de choisir approximativement la région des températures intéressantes.

MODE OPÉRATOIRE. — Pour chaque expérience, on prend deux échantillons des dimensions habituelles ($5 \times 5 \times 1$ mm) et à la température ordinaire 20° C

(1) Pour s'assurer qu'un échantillon est en α , il suffit de vérifier que son indice de réfraction correspond à la partie horizontale supérieure de la courbe des indices en fonction du recuit : de même l'indice de l'échantillon en β doit être situé sur la partie inférieure de cette même courbe.

on verse un échantillon (voir schéma 5^o), on le plonge brusquement à la température pour laquelle on veut faire l'étude et que l'on maintient constante pendant toute la durée de l'expérience. On retire à autre endroit les échantillons du four et on mesure à froid leurs indices de réfraction. Nous avons vu que cette manière de procéder n'a rien de pas de perturbation dans l'évolution du verre. On replace ensuite les échantillons dans le four et on recommence l'opération.

Résumé. — L'expérience a été répétée pour plusieurs températures et plusieurs verres. Les résultats pour deux de ces verres sont donnés dans les tableaux IX a pour le borosilicate crown H-700, IX b pour le flint dense H-717 et sur les figures correspondantes 27 a et 28 b. Dans les tableaux η désigne le η mesuré à t dans le four, n_2 la mesure considérée et la mesure précédente.

TABLEAU IX a (borosilicate crown).

$\eta = 575^\circ$			$\eta = 560^\circ$		
t	n_2	n_5	t	n_2	n_5
0	1.52246	1.51645	0	1.52246	1.51640
5 minutes	1746	699	5 minutes	190	824
5	721	734	5	050	846
6	712	720	5	1951	838
5	712	712	5	871	830
30	712	712	10	834	834
			75	834	833
$\Sigma t = 51$ minutes			$\Sigma t = 1$ heure 45 minutes		

$\eta = 580^\circ$

t	n_2	n_5
0	1.52250	1.51642
20 minutes	034	873
10	1958	908
20	944	914
23	919	911
20	918	917
40	916	917
60	916	917

$\Sigma t = 3$ heures 43 minutes

(1) Je rappelle qu'on obtient du verre β à la température ordinaire en refroidissant aussi brusquement que possible un échantillon pris à une température à laquelle l'état β seul est stable. L'échantillon en se refroidissant pas le temps de se transformer reste d'abord figé, pour passer très lentement à l'état α .

$\theta = 530^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,52240	1,51646
20 minutes	228	825
20	249	867
30	232	927
1 heure	215	962
1 h. 30	214	995
3 h.	211	2026
3 h. 05	206	49
2 h. 30	197	53
5 h.	172	70
5 h. 30	161	73
15 h. 45	105	74
7 h. 15	098	73
16 h. 45	73	73
7 h. 15	74	73
16 h. 20	74	73

$\Sigma t = 85$ heures 45 minutes

$\theta = 500^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,52244	1,51638
20 minutes	32	757
40	31	839
1 heure	20	871
3 h. 15	28	930
2 h. 30	27	952
6 h.	27	993
16 h.	27	2040
24 h.	27	086
23 h. 30	27	114
47 h. 45	27	144
47 h. 40	27	174
47 h. 45	27	188
71 h. 30	27	203
70 h.	27	227
70 h.	27	227

$\Sigma t = 432$ heures 45 minutes

TABLEAU IX *b* (flint dense H-717).

$\theta = 530^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,62500	1,62212
5 minutes	212	212

$\theta = 500^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,62497	1,62215
5 minutes	263	262

$\theta = 475^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,62498	1,62215
6 minutes	411	260
5	344	295
23	322	319
60	322	322

$\Sigma t = 1$ heure 34 minutes

$\theta = 450^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,62495	1,62211
10 minutes	482	308
20	384	322
1 heure	357	342
1 heure	350	350

$\Sigma t = 2$ heures 30 minutes

$\theta = 423^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,62497	1,62215
10 minutes	494	268
1 h. 30	482	375
3 h. 45	480	400
5 h. 55	464	411
6 h. 10	420	420

$\Sigma t = 17$ heures 20 minutes

$\theta = 410^\circ$

t	n_α	n_β
0	1,62491	1,62219
4 h. 10	449	390
2 h. 30	413	384
3 h. 15	390	380
4 h. 05	380	380

$\Sigma t = 14$ heures



Fig. 28 a.

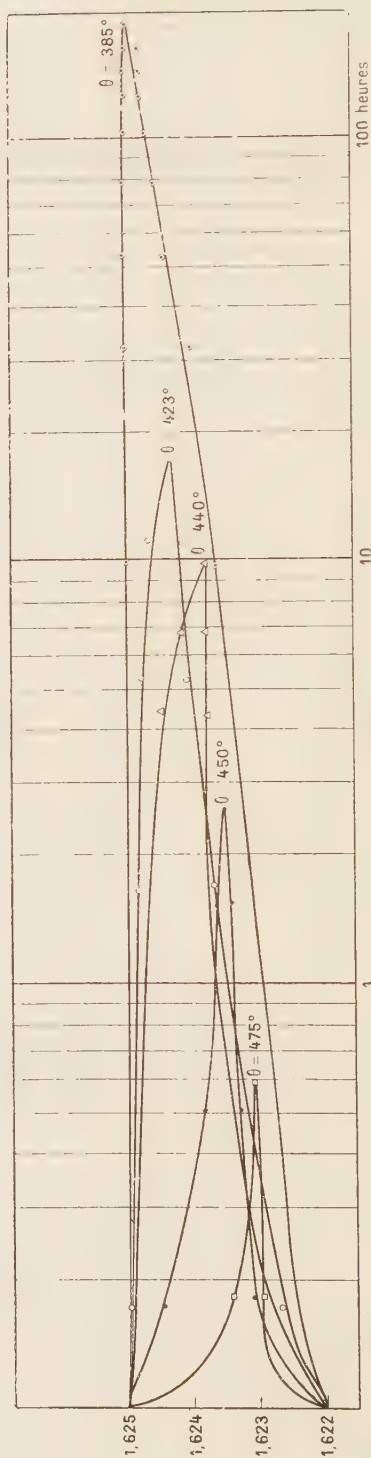


Fig. 28 a Fig. 28 b.

Curves corresponding to the temperature : 570° 475°

560° 450°

550° 440°

530° 423°

500° 385°

$$i = 385.$$

t	n_{α}	n_{β}
0	1,62491	1,62206
9 h. 30	91	366
22 h. 15	91	393
21 h. 20	91	433
25 h. 25	91	451
24 h.	91	464
22 h.	91	473
24 h.	91	479
24 h. 15	91	485
46 h.	91	491

$$\Sigma t = 218 \text{ heures } 45 \text{ minutes}$$

Sur ces figures on a tracé pour chacune des températures les variations d'indice de réfraction en fonction du temps total de chauffe qui précède la mesure. On obtient ainsi, pour chacun des deux échantillons, une famille de courbes dont le paramètre est la température. Dans la suite je les appellerai famille α et famille β .

On voit que les deux échantillons se transforment et tendent vers un état d'équilibre, le même pour les deux : en effet à partir d'un certain moment les courbes des variations des deux échantillons restent confondues. Ce fait apparaît encore bien plus clairement si on adopte pour le temps une échelle linéaire au lieu d'une échelle logarithmique (1). C'est ce que nous voyons sur la figure 29 (pour le flint H-717) : les courbes de transformation des deux échantillons tendent vers une même asymptote horizontale. L'ordonnée de cette asymptote représente l'indice, qui caractérise l'état correspondant à l'équilibre pour la température employée.

Comme je l'ai expliqué précédemment, l'existence d'un intervalle de températures dans lequel les échantillons en α et en β se transforment tous les deux (pour aboutir à un même état d'équilibre) ne signifie pas autre chose que l'existence d'un domaine de transformation.

Remarquons que ce fait est en contradiction avec l'hypothèse que la transformation du verre est une transformation allotropique : ces dernières ont toujours un point de transformation et il n'existe pas d'états intermédiaires. S'il y a des irrégularités, elles ne s'étendent que sur un intervalle de températures beaucoup plus restreint que celui que nous avons trouvé : les tableaux IX a et IX b donnent pour les domaines de transformation :

pour le borosilicate-crown 110° ($\theta_{\alpha} = 490^{\circ}$, $\theta_{\beta} = 600^{\circ}$).
pour le flint dense 115° ($\theta_{\alpha} = 500^{\circ}$, $\theta_{\beta} = 385^{\circ}$).

(1) J'étais obligée d'employer l'échelle logarithmique, le temps d'établissement de l'équilibre variant entre 5 minutes et 600 heures, suivant la température à laquelle était faite l'expérience.



Fig. 29.

Pour la clarté de la figure, on a adopté des échelles de temps différentes pour les courbes à température $\theta = 38.5^\circ$ (échelle graduée de 0 à 225 heures, inscrite sous l'axe des abscisses) et pour les courbes à température $\theta = 42.5^\circ$ (échelle graduée de 0 à 20 heures, au-dessus de l'axe des abscisses).

Etant donné que les limites sont assez mal déterminées, on peut supposer que le domaine de transformation est à peu près semblable pour les deux verres. Il suffirait donc de donner la température θ_β du point de transformation pour caractériser complètement la situation du domaine.

COURBES D'ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUILIBRE. — Si on limite la précision des mesures à $1 \cdot 10^{-5}$ (précision maximum employée dans la pratique), on peut confondre la partie de la courbe où la cinquième décimale ne varie plus avec son asymptote. Les points E_α et E_β où les courbes décollent de leur asymptote commune déterminent l'équilibre pratique. Nous voyons que le temps au bout duquel cet équilibre est atteint est différent pour α et pour β : les points E_α et E_β ne se confondent pas en général.

Ceci est naturel, puisque l'état d'équilibre est, suivant la température choisie, tantôt plus proche de α , tantôt plus proche de β . Chacune des deux familles α et β peut être représentée par une équation empirique de forme :

$$(4) \quad n = n_\theta - (n_\theta - n_\beta) e^{-Bt} \quad \text{pour } \beta$$

$$(5) \quad n = n_\theta + (n_\alpha - n_\theta) e^{-Dt} \quad \text{pour } \alpha$$

t désigne le temps, n_θ — indice limite n_∞ à la température θ .

Pour un verre donné n_∞ , B, D, sont trois fonctions de la température (à pression constante).

La formule (4) est une généralisation de celle que j'ai établie page 32 et qui correspond à la température ambiante, donc à $n_\infty = n_\theta = n_\alpha$. Nous voyons de manière précise comment cette courbe dépend de la température (comme je l'ai annoncé page 52) sans toutefois connaître les trois fonctions :

$$n_\theta = f(\theta)$$

$$B = g(\theta)$$

$$D = h(\theta)$$

Je n'ai pas fait cette étude, mais nous connaissons déjà la représentation graphique de la première de ces fonctions, qui n'est pas autre chose que la courbe d'équilibre dont j'ai parlé plus haut (pp. 61-62) et à laquelle je reviendrai plus en détails (pp. 78-79).

Sur la figure 30 on a dessiné les mêmes courbes que sur la figure 29 en prenant cette fois l'échelle logarithmique pour les indices. On voit bien que ces courbes sont des droites, sauf au voisinage de l'origine. Les équations données ci-dessus sont valables, à condition de ne pas se placer dans cette région, dans laquelle une perturbation se produit, due probablement à la viscosité. La forme de la partie non perturbée était à prévoir d'après mes précédents essais sur la transformation du verre avec le temps.

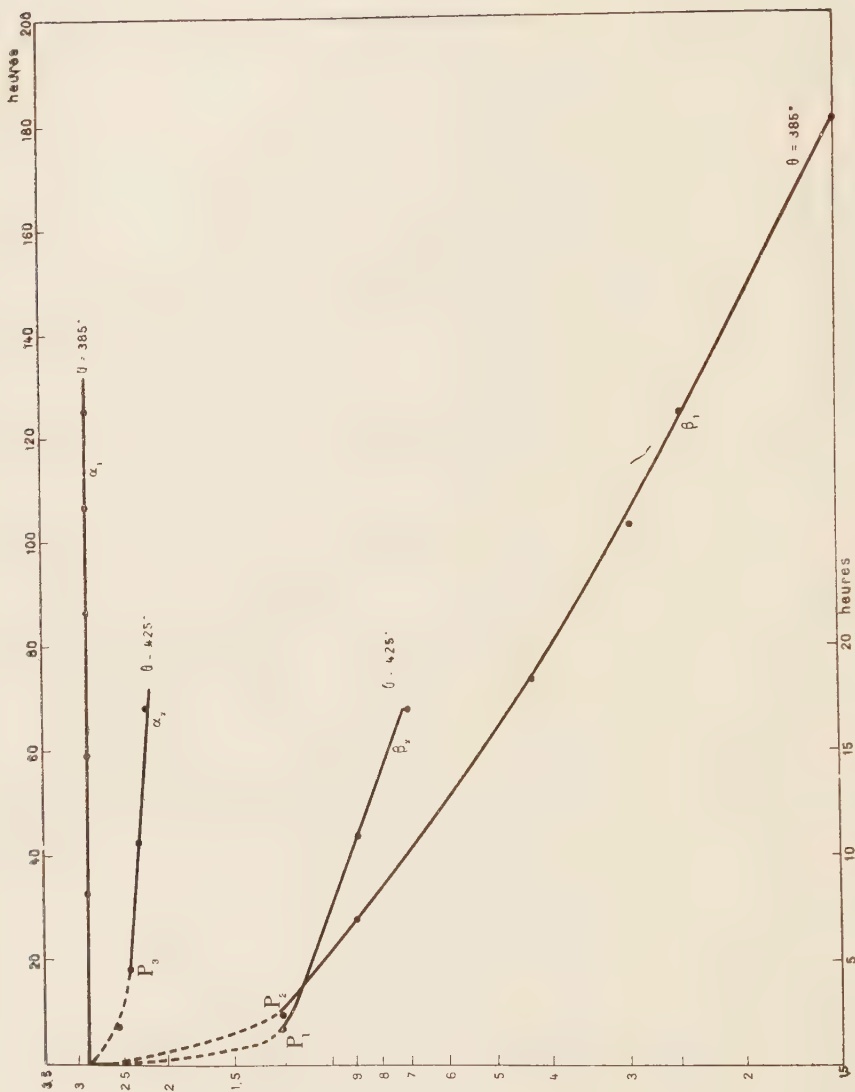


Fig. 30.

Pour la clarté de la figure, on a adopté des échelles de temps différentes pour les courbes à température $\theta = 385^\circ$ (échelle graduée de 0 à 200 heures en haut de la figure) et pour les courbes à température $\theta = 425^\circ$ (échelle graduée de 0 à 20 heures en bas de la figure). Les courbes relatives à la variété α sont marquées de la lettre α ; celles relatives à la variété β , de la lettre β .

En ordonnées, on a porté, non pas l'indice de réfraction n , mais les différences avec l'indice d'équilibre :

pour α
$$n - n_0 = (n_\alpha - n_0) e - Dt$$

pour β
$$n_0 - n = (n_0 - n_\beta) e - Bt$$

(Voir équation (4) et (5) de la page 69).

Pour cette raison les courbes en α et en β varient toutes deux dans le même sens, contrairement à ce qui se passe sur les figures 28 a, 28 b et 29.

CONSTANCE DU RAPPORT $\frac{\tau}{\Delta n}$. — Désignons par τ le temps au bout duquel un échantillon initialement en β , placé à la température θ_α , atteint son indice d'équilibre n_α . Soit en outre $\Delta n = n_\alpha - n_\beta$, la variation totale de l'indice. Le rapport $\frac{\tau}{\Delta n}$ semble garder la même valeur pour différents verres.

Ce fait résulte de la comparaison des courbes de la figure 28 *a* d'une part et de celles de la figure 28 *b* d'autre part.

Les premières nous donnent :

Pour le borosilicate-crown : $\Delta n = n_\alpha - n_\beta = 6,1 \cdot 10^{-3}$
 $\tau = 620$ heures environ.

Les secondes donnent :

Pour le flint dense : $\Delta n = 2,1 \cdot 10^{-3}$
 $\tau = 217$ heures environ.

Formons :

$$\frac{\Delta n_{\text{B.S.C.}}}{\Delta n_{\text{F.D.}}} = \frac{6,1}{2,1} = 2,90 ; \quad \frac{\tau_{\text{B.S.C.}}}{\tau_{\text{F.D.}}} = \frac{620}{217} = 2,86$$

On a donc approximativement :

$$\frac{\tau_{\text{B.S.C.}}}{\tau_{\text{F.D.}}} = \frac{\Delta n_{\text{B.S.C.}}}{\Delta n_{\text{F.D.}}}$$

ou encore :

$$\frac{\tau_{\text{B.S.C.}}}{\Delta n_{\text{B.S.C.}}} = \frac{\tau_{\text{F.D.}}}{\Delta n_{\text{F.D.}}} = \text{constante.}$$

C'est-à-dire que le temps nécessaire pour la transformation complète à la température θ_α est proportionnel à la variation totale d'indice. Je ne donne ce résultat qu'à titre d'indication, car la vérification n'a été faite que pour deux verres, ce qui est tout à fait insuffisant (1).

(1) Remarquons incidemment que les chiffres donnés pour τ indiquent qu'il est plus facile d'effectuer un recuit complet pour le flint que pour le crown.

Autant que je sache, les verriers affirment le contraire. La raison à mon avis est simple : c'est que, généralement, ni l'un ni l'autre verre n'est recuit parfaitement c'est-à-dire n'est complètement transformé. Or, à la température ambiante la viscosité du borosilicate-crown est probablement plus élevée, son point de transformation étant supérieur. A degrés de transformation égaux, le borosilicate-crown varie donc à la température ordinaire plus lentement que le flint. Pour un même usage ce dernier doit être mieux recuit. D'où la confusion signalée plus haut.

LA DISTRIBUTION DES VITESSES DE TRANSFORMATION ET SES CONSÉQUENCES

Je considérerai séparément deux sortes de distribution des vitesses :

1° *La distribution des vitesses en fonction du temps à température constante.* — Elle est donnée par l'étude de la pente d'une courbe d'établissement d'équilibre à température constante. Ces courbes étant des exponentielles (fig. 30), les courbes dérivées, qui représentent la variation de la vitesse avec le temps, seront encore des exponentielles. La transformation se faisant à température constante, la viscosité, et avec elle la vitesse de transformation, n'est influencée par aucun facteur extérieur⁽¹⁾ : mes courbes représentent donc en quelque sorte l'allure naturelle de la transformation.

2° *La distribution des vitesses en fonction de la température.* — Pour faire cette étude, utilisons les données des figures 28 *a* et *b* de la manière suivante : pour chacune des courbes nous prenons le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (abscisses t_α et t_β des points correspondant aux points E_α et E_β de la figure 29) et construisons deux courbes qui donnent pour la famille α et la famille β ce temps en fonction de la température. Du même coup nous avons les vitesses moyennes de la transformation en fonction de la température.

Les résultats sont donnés dans les tableaux Xa et Xb et les courbes représentées sur les figures 31 *a* et *b* pour les deux verres étudiés. Les courbes relatives à la famille α sont dessinées en traits pointillés, celles relatives à la famille β en traits pleins.

TABLEAU Xa (Borosilicate-crown H-360).

n équilibre....	1,5224	1,5223	1,5207	1,5192	1,5183	1,5171	1,5165
θ	490°	500°	530°	550°	560°	575°	600°
t_α	0	2 ^h	62 ^h	1 ^h ,7	0 ^h ,5	0 ^h ,2	0 ^h ,1
t_β	—	360 ^h	61 ^h	0 ^h ,5	0 ^h ,5	0 ^h ,2	0

TABLEAU Xb (Flint dense H-717).

n équilibre....	1,6249	1,6242	1,6238	1,6235	1,6232	1,6221
θ	385°	420°	440°	450°	475°	500°
t_α	0	17 ^h ,3	9 ^h ,9	1 ^h ,5	0 ^h ,57	0 ^h ,2
t_β	218 ^h ,75	17 ^h ,3	4 ^h ,2	0 ^h ,15	0 ^h ,57	0

Bien entendu, les deux branches de la courbe en α se raccordent : malheureusement les données de l'expérience dont je dispose ne me permettent pas de prévoir l'allure de la partie manquante, et en particulier de savoir s'il existe un

(1) Je rappelle que la pression reste constante dans tous ces essais.

maximum ou si le point de raccord est un point anguleux. Il est néanmoins certain qu'il existe un point où la dérivée change de signe, que cela soit d'une manière continue ou non. Rien d'analogue ne se produit pour la courbe en β . L'opposition de ces deux faits est tout à fait significative et il me semble qu'ici encore c'est la viscosité qui en est cause.

En effet, lorsque la température augmente, l'état d'équilibre se rapproche de β . Si on part d'un verre en β , l'état final à atteindre est de plus en plus voisin de l'état du départ lorsque la température augmente. Au contraire si on part d'un verre en α , la différence entre l'état initial et l'état final du verre en transformation augmente avec la température. En même temps la viscosité diminue, donc la rapidité possible de transformation augmente.

Les deux facteurs : différence entre l'état initial et l'état final du verre qui se transforme, et vitesse possible de transformation, agissent donc différemment pour les deux échantillons. Pour celui initialement en β , ils tendent tous les deux à diminuer le temps d'établissement d'équilibre lorsque la température augmente ; la courbe correspondante n'a donc aucune raison de passer par un maximum. Au contraire pour un échantillon initialement en α , les deux facteurs se contrarient : au début du domaine de transformation, l'accroissement de la différence entre l'état dont part la transformation et celui auquel elle aboutit l'emporte sur la diminution de la viscosité et le temps d'établissement d'équilibre augmente ; à la fin de ce domaine, c'est le contraire qui se produit et le temps de mise en équilibre décroît. Aux températures voisines de θ_β , la transformation est pratiquement instantanée (1). La viscosité correspondant à θ_β a été mesurée par différents auteurs (2) ; elle a été trouvée la même pour tous les verres et égale à $10^{13,6}$ poises.

Au lieu d'étudier le temps d'établissement de l'équilibre en fonction de la température, on peut l'étudier en fonction de l'indice de réfraction de l'équilibre. Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures 32 *a* et *b*.

Je souligne que la loi que ces courbes représentent n'est valable que dans le domaine de transformation. Aucune extrapolation n'est permise, étant donné qu'en dehors de ce domaine l'indice d'équilibre n'est plus une fonction de la température : ce que nous voyons clairement en étudiant comment varie, en fonction de la température, l'état d'équilibre d'un verre donné.

(1) Il m'est impossible par la méthode employée de préciser le temps d'établissement de l'équilibre à ces températures. Le temps nécessaire pour que le four reprenne sa température après la mise en place de l'échantillon (5 minutes environ) suffit pour que la transformation soit effectuée.

(2) G. S. Fulcher. *Journ. Amer. Cer. Soc.* (1925).

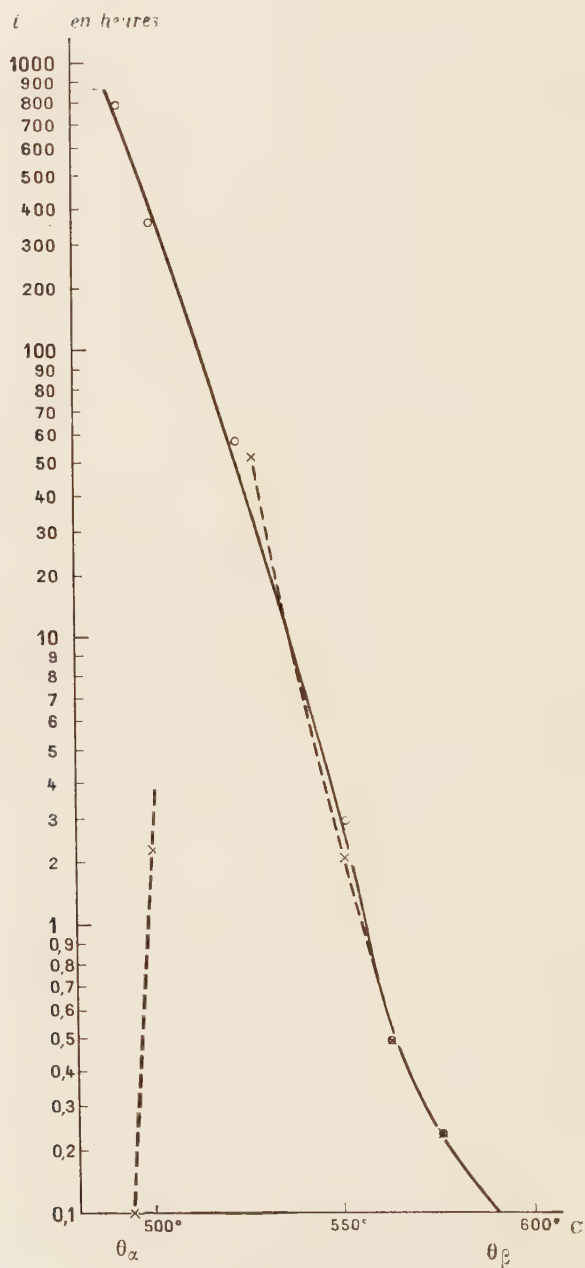


FIG. 31 a. — Borosilicate-crown H 360.

○ — Courbes en β .
 × — Courbes en α .

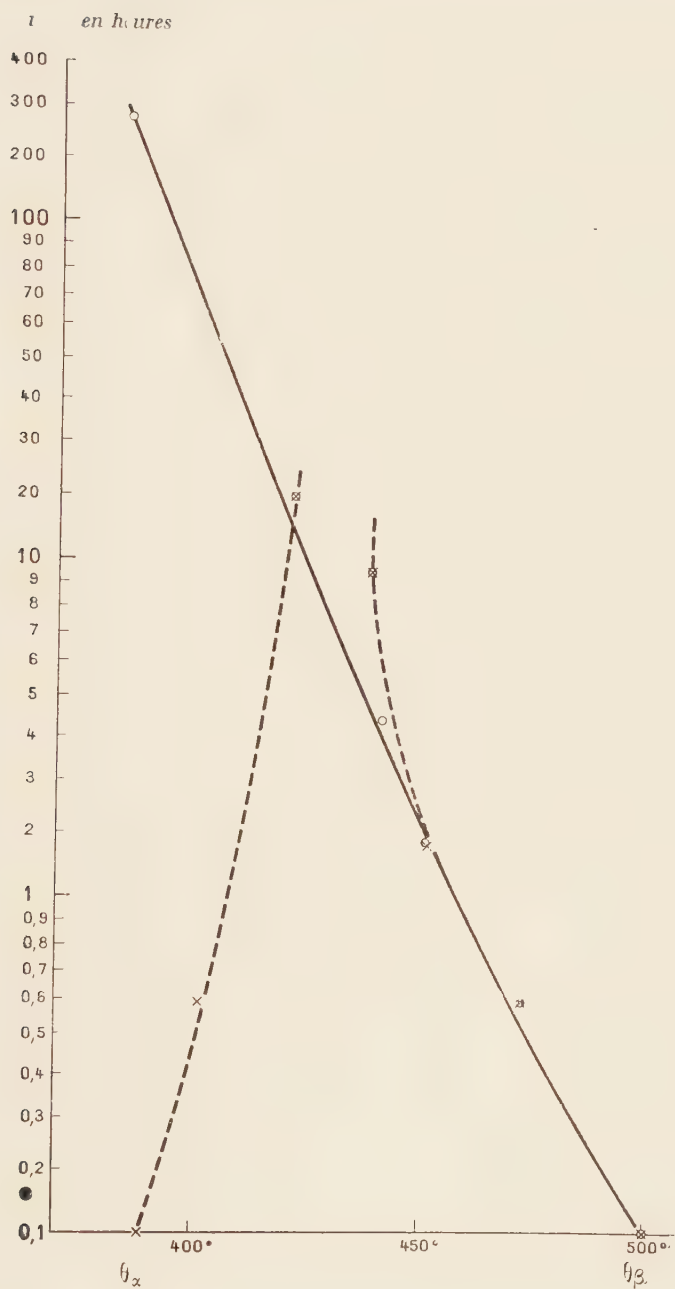


FIG. 31 b. — Flint dense H-717.

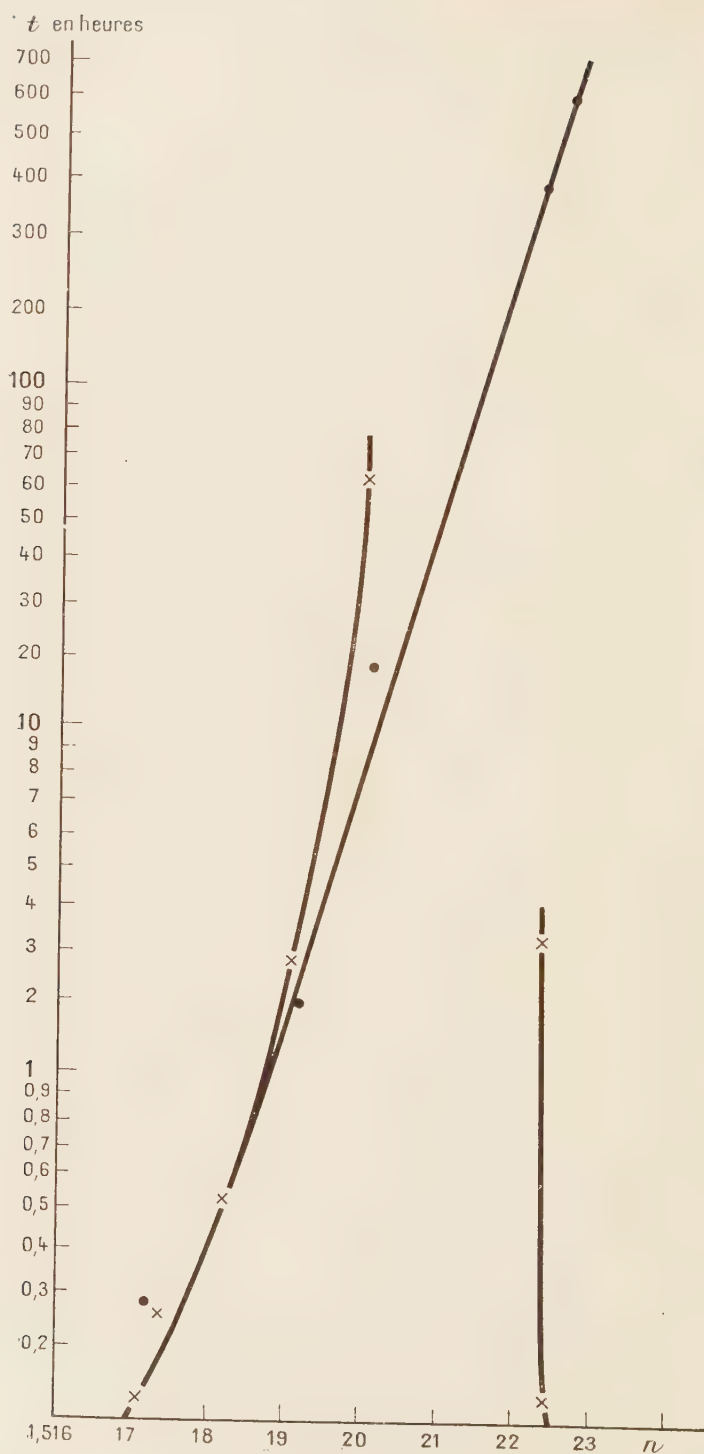


FIG. 32 a. — Borosilicate-crown.

○ — Courbes en β .
 × — Courbes en α .

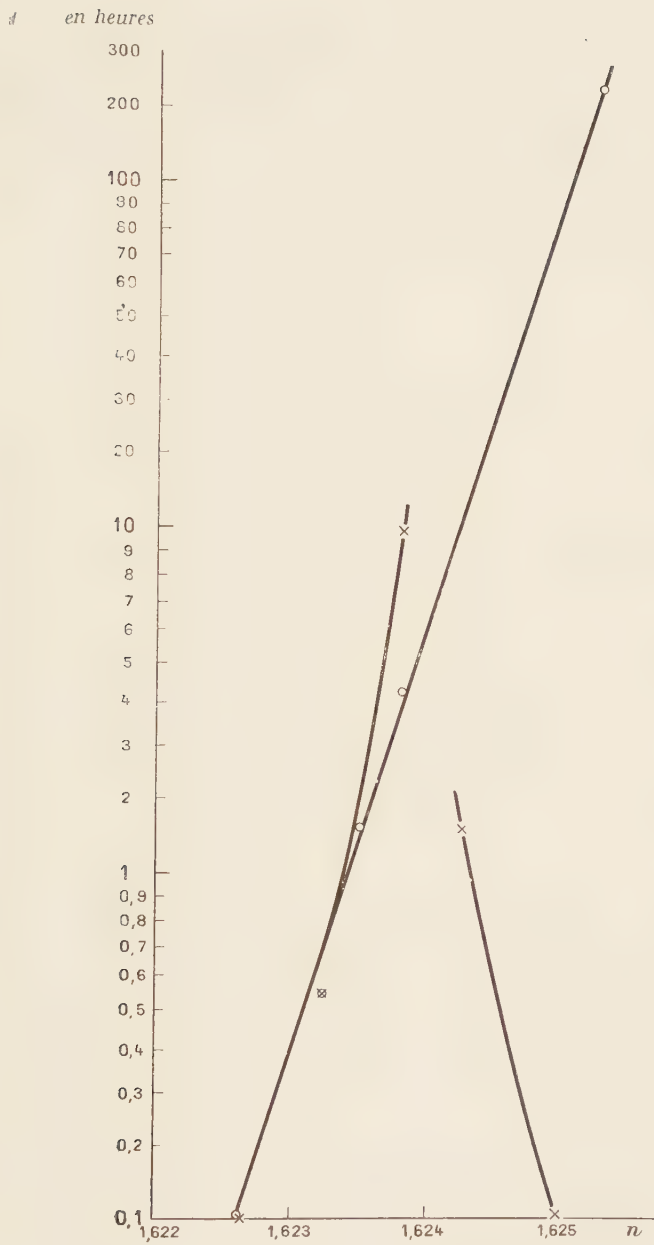


FIG. 32 b. — Flint dense H-717.

○ — Courbes en β .

× — Courbes en α .

La courbe d'équilibre et son rôle de courbe-limite.

Construisons la courbe qui donne les indices de réfraction d'équilibre (les mêmes qui figurent dans les tableaux Xa et Xb) en fonction de la température,

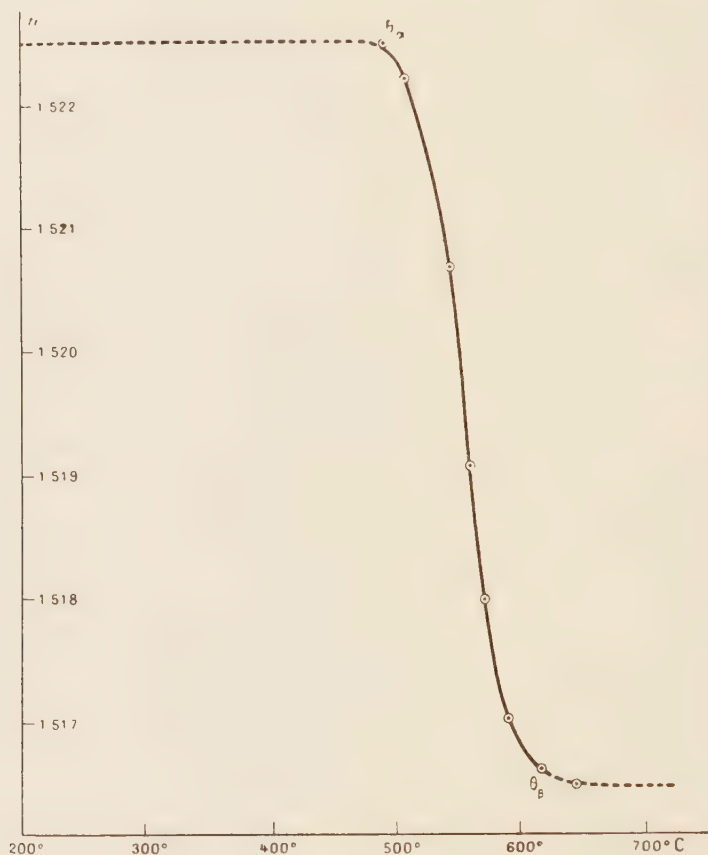


FIG. 33 a. — Borosilicate-crown H-360.

paramètre de la courbe de l'établissement d'équilibre. Ces courbes d'équilibre sont représentées sur les figures 33 a et b.

En dehors du domaine de la transformation, chacune de ces courbes est prolongée par les deux horizontales qui représentent l'indice de réfraction de α et celui de β (en pointillé).

L'ensemble forme une courbe de variation d'indice en fonction du recuit. Pour le borosilicate-crown, cette courbe a été déjà représentée sur la figure 27 (en trait

épais). L'étude de la vitesse de transformation que nous avons faite tout à l'heure nous permet maintenant de comprendre en détail l'influence de la vitesse de chauffe ou de refroidissement, signalée page 62 (fig. 27). Reportons-nous à la figure 31 et considérons deux températures quelconques θ_1 et θ_2 . Si le temps qui sépare ces deux températures au cours de la chauffe ou du refroidissement est plus petit que celui que l'on déduit de ces courbes, le verre n'a pas le temps de se transformer et de prendre l'état qui correspondrait à sa température : le verre ne

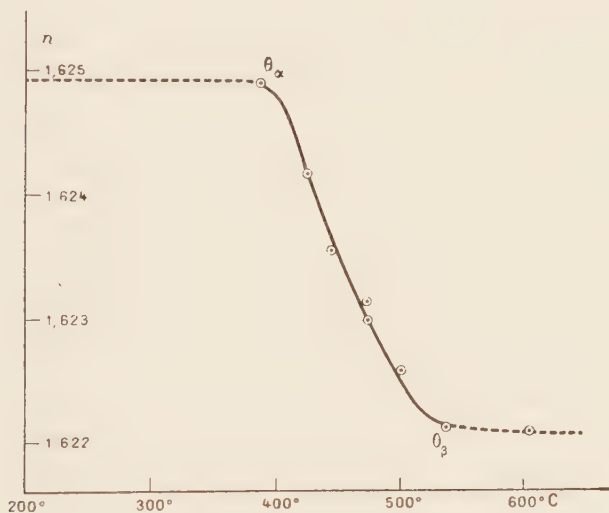


FIG. 33 b. — Flint dense H-717.

suit pas la température. L'influence de ce retard est d'ailleurs tout à fait différente selon qu'on transforme un échantillon en le chauffant (courbes en pointillé sur la figure 31), c'est-à-dire en le faisant passer à un état plus proche de β que l'état du départ, ou que l'on refroidit un échantillon dont l'état final ainsi est plus proche de α que l'état initial.

En effet dans le premier cas on finit par arriver dans une région voisine de θ_β où la transformation est pratiquement instantanée : l'échantillon se transforme de plus en plus vite, il rattrape la température ; on obtient les courbes en trait plein ou en trait moyen de la figure 27. La transformation complète en β est toujours accomplie à la température θ_β : la transformation en ce point étant pratiquement instantanée, il est évident que la vitesse de chauffe ne peut avoir aucune influence sur la manière dont cette transformation s'effectue. Toutes les courbes de chauffe ont donc un point commun : le point B de la figure 27. Ce point B étant le seul point auquel on puisse assigner un rôle invariable dans toutes les transformations, du moins celles qui évoluent dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$, j'ai

conservé pour ce point le nom de « point de transformation ». Je souligne que cette dénomination n'a pas sa signification physico-chimique habituelle, incompatible avec l'existence d'un domaine de transformation : la transformation complète de α en β ne s'effectue brusquement que pour une vitesse de chauffe infinie.

On comprend aussi pourquoi toutes les courbes, sur lesquelles la vitesse de chauffe

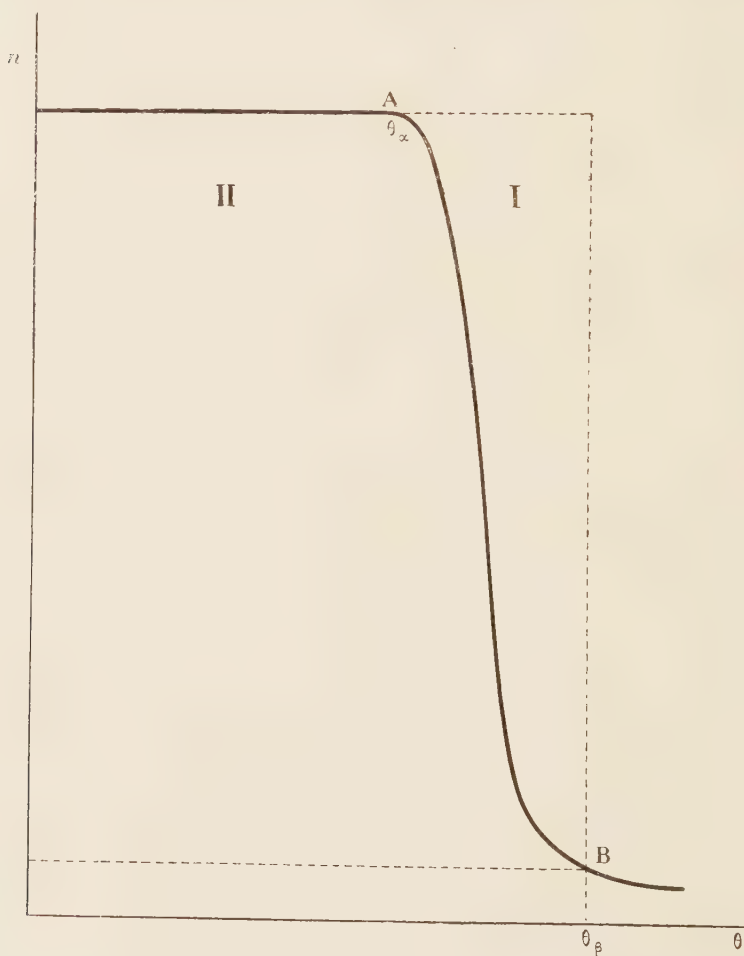


FIG. 34.

est plus rapide que celle qui correspond à l'équilibre, sont situées au-dessus de la courbe d'équilibre (région I de la figure 34) : le verre étant en retard sur la température, son indice est *supérieur* à l'indice d'équilibre pour la température donnée.

Dans le deuxième cas, à mesure que la température baisse, la vitesse de transformation diminue, le retard sur la température s'accroît : l'indice qui, pour une

température donnée, est toujours plus petit que l'indice d'équilibre, diffère de plus en plus de ce dernier, du moins tant qu'on se trouve dans le domaine de transformation, où l'indice d'équilibre est variable (1). Les courbes de la figure 31 ne peuvent pas être extrapolées en dehors du domaine de la transformation, comme je l'ai déjà souligné. Nous savons néanmoins par des expériences directes que la vitesse de transformation continue à baisser avec la température.

Nous voyons que les courbes de refroidissement sont toutes situées au-dessous de la courbe-limite (région II de la figure 34). Il n'y a dans ce cas aucun point commun analogue à $\theta\beta$ (sauf pour les courbes de refroidissement qui partent de β et qui, naturellement, passent par $\theta\beta$).

Il nous apparaît ainsi une nouvelle signification de la courbe d'équilibre ; c'est la *courbe-limite* de deux régions : la première, dans laquelle est située toute courbe de transformation d'un échantillon qui part d'un état d'équilibre pour aboutir à un autre état d'équilibre plus proche de β ; la seconde, dans laquelle est située toute courbe de transformation qui relie deux états d'équilibre, celui de l'arrivée étant plus proche de α que celui du départ.

La courbe d'équilibre elle-même peut être par sa nature considérée indifféremment comme parcourue soit dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$, soit dans le sens contraire. C'est évidemment la seule courbe de transformation qui possède cette propriété.

Le recuit d'un verre en un minimum de temps.

On remarquera que le passage dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ peut se faire à une vitesse arbitraire (puisque au point $\theta\beta$ la transformation est pratiquement instantanée) ; au contraire le passage dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ demande un minimum de temps, qui correspond à la courbe d'équilibre.

L'étude des lois de transformation nous indique donc la méthode pour effectuer le recuit d'un verre dans un temps minimum : cette méthode consiste simplement à suivre la courbe d'équilibre (fig. 33).

Nous pouvons retrouver le même résultat d'une autre manière, qui nous indiquera comment, pendant le recuit, la température doit varier en fonction du temps.

Les figures 22 et 29 montrent qu'au voisinage de l'origine la pente d'une courbe est d'autant plus grande que la température correspondante est plus élevée. Autrement dit, la transformation débute à une allure d'autant plus rapide que la température est plus haute et en même temps l'indice limite plus bas. Sur une même courbe la vitesse de transformation diminue à mesure qu'on s'approche de

(1) En dehors de ce domaine, l'indice d'équilibre est devenu celui de α , c'est-à-dire constant. A partir de ce moment l'indice de notre échantillon refroidi s'en rapproche, puisque la transformation quoique de plus en plus lente, ne devient jamais nulle.

l'état d'équilibre. Il résulte de là qu'au sein de la famille β une courbe d'établissement d'équilibre relative à une température θ coupe toutes les autres, comme on le voit d'ailleurs sur les figures 28 et 29. C'est de ce fait que l'on peut profiter pour effectuer le recuit complet d'un verre en un minimum de temps. Pour le voir, reportons-nous à la figure 35 qui représente un groupe de courbes d'établissement d'équilibre, en partant de β .

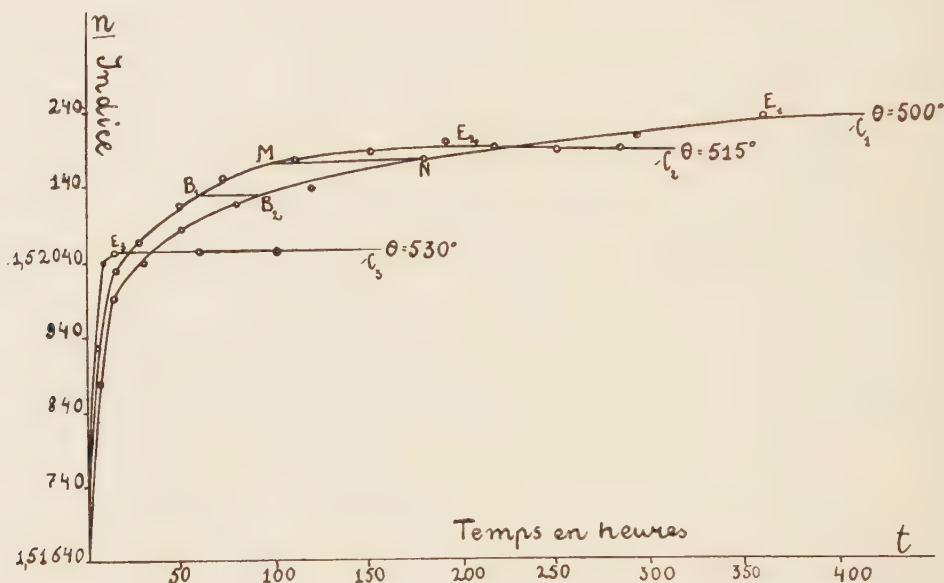


FIG. 35.

Les courbes C_1 , C_2 , C_3 sont des courbes de la famille β relatives à un borosilicate-crown (H-360). Les courbes correspondantes de la famille α ont été supprimées, pour rendre le dessin plus clair.

Considérons deux courbes quelconques C_1 et C_2 de la famille, relatives aux températures θ_1 et θ_2 , et proposons-nous d'obtenir un équilibre relatif à θ_1 .

Si l'on porte l'échantillon directement à cette température θ_1 , le temps nécessaire pour atteindre B_2 (fig. 35) est t_1 . L'opération complète (arrivée au point E_1) exige un temps T_1 . Mais nous pouvons procéder autrement. Partons d'abord d'un échantillon à la température θ_2 . On voit que le point B_1 , ayant le même indice que B_2 , sera cette fois atteint au bout d'un temps $t_2 < t_1$.

Ce gain $t_1 - t_2$ atteint sa valeur maximum au point M, où la pente de C_2 devient égale à celle de C_1 , puis diminue. Si on laisse l'échantillon à la température θ_2 , jusqu'à ce que son indice arrive à la valeur correspondant à M, puis qu'on abaisse la température à θ_1 et qu'on continue le recuit à cette température, on gagne, sur l'opération isotherme à θ_1 , le temps $\tau = MN$.

On peut naturellement perfectionner la méthode en effectuant le recuit non pas

à deux températures différentes, mais à plusieurs. En choisissant convenablement ces paliers de température, on a pu réduire le temps de la transformation complète du borosilicate crown, qui demande 600 heures à 490° C, à une trentaine d'heures.

Le procédé idéal consisterait à faire varier la température de manière continue au cours du recuit, c'est-à-dire à prendre une infinité de températures intermédiaires, ou une infinité de courbes de famille : ce qui reviendrait en même temps à suivre la courbe d'équilibre. Il faudrait, pour le faire, déterminer la loi de variation de la température en fonction du temps. La chose est facile si on connaît l'équation de la famille de la figure 35, c'est-à-dire si on connaît les coefficients n_6 (1) et B de l'équation (4) p. 69 en fonction de θ . Soit de manière générale :

$$(6) \quad t = f(n, \theta)$$

l'équation en question.

On pose :

$$\theta_2 = \theta_1 + \Delta\theta.$$

On a alors :

$$t_1 = f(n, \theta_1).$$

$$t_2 = f(n, \theta_2) = f(n, \theta_1 + \Delta\theta).$$

On développe en série et, en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1, on a :

$$t_2 = f(n, \theta_1) + \left(\frac{\partial t}{\partial \theta} \right)_{\theta_1} \Delta\theta.$$

$$t_2 - t_1 = \left(\frac{\partial t}{\partial \theta} \right)_{\theta_1} \Delta\theta.$$

et cette différence sera maximum lorsque :

$$\frac{\partial^2 t}{\partial \theta \partial n} = 0.$$

Cette équation établit entre θ et n une relation $n = \varphi(\theta)$ qui, portée dans l'équation (3), donne la relation cherchée :

$$t = f[\varphi(\theta), \theta] = F(\theta).$$

Cette dernière équation constitue la solution théorique complète de la question posée à la fin de la partie précédente : comment conduire le recuit du point de vue physico-chimique ? Toutefois pour l'appliquer pratiquement il faut connaître B en fonction de la température. Je n'ai pas fait cette étude directement. Pour conduire le recuit qui en 30 heures a permis la transformation complète du borosilicate-crown, j'ai choisi les températures intermédiaires en me guidant simplement par les courbes de la figure 35.

(1) n_6 est donné en fonction de θ par les courbes de recuit ; je n'ai pas déterminé la loi de variation de B en fonction de θ .

TROISIÈME PARTIE : INFLUENCE DE LA PRESSION

Dans tout ce qui précède, j'ai envisagé le problème de la transformation du verre et des états intermédiaires entre α et β en fonction d'une seule variable : la température. Il est évident que pour avoir un tableau complet, il faut introduire le deuxième facteur dont dépend l'état du verre, à savoir la pression.

Le manque de temps ne m'a pas permis de faire cette étude d'une manière systématique. Je tiens néanmoins à donner les résultats de quelques essais.

* * *

1° Emploi de poids.

Plusieurs échantillons de borosilicate-crown de $5 \times 5 \times 1$ mm, les uns en α , les autres en β , ont été portés à 490°C (θ_α à quelques degrés près).

J'ai chargé ensuite quelques-uns de ces échantillons avec des poids, de manière que la pression corresponde à peu près à 20 kg/cm^2 . Les échantillons restants étaient destinés à servir de témoins. La température était maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience. De temps à autre on sortait les échantillons du four et on mesurait leur indice, comme précédemment, avec le réfractomètre Pulfrich.

Le tableau XI donne les résultats obtenus.

TABEAU XI

Echantillons de l'essai			Echantillons-témoin		
$\theta \approx 490^\circ$					
t	n_α	n_β	t	n_α	n_β
0 heure	1,5228	1,5169	0 heure	1,5228	1,5169
7	1,5228	1,5187	7	1,5228	1,5174
14	1,5228	1,5196	14	1,5228	1,5178
21	1,5228	1,5201	21	1,5228	1,5181

L'indice des échantillons en α ne varie pas au cours de l'expérience, qu'ils soient soumis ou non à l'action des poids.

Il n'en est pas de même pour les échantillons en β . La transformation qui s'effectue à cette température est plus rapide pour les échantillons sous pression. La figure 36 donne les courbes correspondant aux deux échantillons en β .

On voit qu'elles s'écartent de plus en plus. La différence maximum d'indice entre les deux échantillons au bout de 21 heures (fin de l'essai) est de $1,97 \cdot 10^{-3}$.

Malgré sa simplicité, je n'ai pas continué les essais par la méthode décrite, cette méthode ayant un grave défaut de principe : l'emploi des poids implique une pression dirigée suivant une seule direction. J'ai donc cherché à confirmer ces résultats par une méthode ne présentant pas ce défaut.

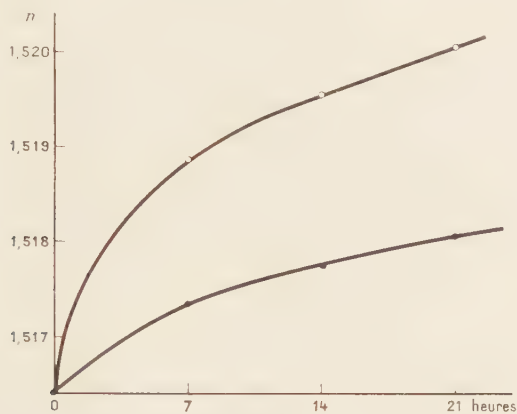


FIG. 36.

- — Échantillons libres.
- — Échantillons sous pression.

2° Emploi d'une bombe en quartz.

Un tube en quartz de 30 cm de longueur, de 1 cm de diamètre extérieur et de 3 mm de diamètre intérieur (épaisseur des parois : 3,5 mm) était destiné à recevoir les échantillons à étudier de $5 \times 2,5 \times 1$ mm. La pression à la température de l'essai était produite par de la vapeur d'eau.

On procédait de la manière suivante :

Dans le tube en quartz séché soigneusement sous le vide, on plaçait les échantillons (séchés également), puis on mettait une goutte d'eau tridistillée. On fermait le tube à la flamme. On le portait ensuite brusquement à la température voulue, en le plongeant dans le four préalablement chauffé, et dans lequel la température était maintenue constante pendant toute la durée de l'essai (3 heures dans le cas actuel). Ce temps passé, on sortait la bombe du four en la refroidissant brusquement à l'air ambiant, puis on déterminait le poids d'eau qu'elle contenait, poids dont on déduisait la pression dans la bombe.

Pour cela, on ouvrait avec le chalumeau une extrémité du tube en quartz, l'extrémité opposée étant maintenue à froid (dans la glace), pour que l'eau s'y condense, et on effectuait une première pesée. Ensuite, on séchait la bombe très soigneusement sous le vide et on la pesait de nouveau. La différence des deux pesées permettait de déterminer avec précision le poids de l'eau qui sous forme

de vapeur avait produit la pression p . Cette dernière se déduisait alors par la formule classique :

$$(7) \quad p = \frac{76 \times M (1 + \alpha)}{V d a};$$

M — masse d'eau ;

V — volume interne de la bombe ;

α — coefficient de dilatation de la vapeur regardée comme gaz parfait ;

t — température ;

d — densité de la vapeur utilisée, celle de l'air étant 1 ;

a — poids du litre d'air.

Le poids M déterminé, il ne restait plus qu'à étudier l'état de l'échantillon et à le comparer avec celui des échantillons témoins qu'on avait disposés comme précédemment dans le four.

* * *

J'ai fait par la méthode décrite un essai à la pression de 23,1 kg/cm² à 490° pendant 3 heures. Son résultat donné ci-dessous (tableau XII) confirme qualitativement celui qu'on a obtenu par la méthode des poids. La pression étant différente dans les deux cas, on ne peut pas s'attendre à une confirmation quantitative.

TABLEAU XII

$p = 23,1 \text{ kg/cm}^2$
 $\theta \approx 490^\circ$

t	Echantillons sous pression		Echantillons témoins	
	n_α	n_β	n_α	n_β
0 heure	1,5228	1,5168	1,5228	1,5168
3	1,5228	1,5164	1,5228	1,5178

La différence maximum observée entre les échantillons en β sous et sans pression est égale à $1,6 \cdot 10^{-3}$.

La méthode de la bombe a deux inconvénients principaux :

1° Il n'est pas possible de se donner d'avance la pression que l'on veut obtenir. En effet, si avant la fermeture du tube on y met la masse d'eau qui correspond à p de la formule (7), la fermeture même provoque une évaporation partielle et change M dans une proportion impossible à prévoir.

2° Quel que soit son degré de propreté, l'eau attaque fortement le verre et, après un essai un peu prolongé, ou à une pression un peu forte, la surface du verre est tellement dépolie qu'aucune mesure n'est plus possible. Il faut donc repolir l'échantillon avant chaque mesure, ce qui complique la méthode et fausse les phénomènes observés. En effet, pendant la taille on enlève la couche initiale

et rien ne prouve que l'échantillon est parfaitement homogène. D'ailleurs la petitesse des échantillons empêche plusieurs tailles successives.

Pour pouvoir employer cette méthode, il faudrait trouver un corps : qui à la température de nos essais (500° C environ), soit à l'état de vapeur non saturée, pour pouvoir obtenir toute la gamme des pressions voulues ; qui ne se décompose pas à cette température ; qui n'attaque pas le verre. Je n'ai pas pu encore résoudre cette difficulté.

3° Emploi d'une presse hydraulique.

Le dernier essai a été fait au moyen d'une presse hydraulique. Il est évident que, sans étudier une installation spéciale, ce genre d'essai ne peut être fait qu'à la température ordinaire.

On a placé quelques échantillons dans une presse hydraulique à une pression de 4000 kg/cm² pendant 2 semaines. Le résultat est donné ci-dessous :

Avant	Après
—	—
$n_{\alpha} = 1,5229$	$n_{\alpha} = 1,5229$
$n_{\beta} = 1,5270$	$n_{\beta} = 1,5271$

On voit que l'échantillon en α n'a pas varié du tout, tandis que la variation de celui en β atteint la 4^e décimale. Dans les échantillons-témoins on n'a pu constater aucune variation.

En résumé, sans donner de résultat numérique, les trois essais conduisent tous à la même conclusion qualitative :

La vitesse de transformation augmente avec la pression pour les échantillons initialement en β .

La pression semble n'avoir aucune action sur les échantillons en α , qui, pour la température de mes essais, étaient en état d'équilibre.

Je me propose de faire dans cette voie des expériences plus précises et plus complètes.

CHAPITRE III

RÉCAPITULATION

Il m'a semé utile pour la clarté de l'exposé de résumer dans ce chapitre les résultats auxquels je suis arrivée.

J'ai d'abord constaté que la surface d'un verre recuit garde une forme invariable quelle que soit la température (la pression restant constante), sous la seule condition que l'équilibre de température soit établi dans la masse du verre. Si un tel verre est laissé à une température constante, la forme de sa surface se conserve indéfiniment.

Il en va tout autrement pour un verre trempé. Non seulement pour chaque température (toujours à pression constante) la forme de sa surface est différente même quand l'équilibre de température est établi, mais encore, pour une même température, cette forme dépend du passé thermique de l'échantillon ; la surface d'un verre chauffé puis refroidi plusieurs fois présente chaque fois une forme différente. Enfin, même laissée à une température constante, la surface se déforme spontanément, sans que les conditions extérieures changent.

Ces particularités semblent difficiles à expliquer, si on adopte l'interprétation classique de la trempe, c'est-à-dire si on identifie celle-ci avec l'existence au sein du verre de tensions engendrées pendant un refroidissement rapide, à cause de la mauvaise conductibilité du verre et de sa grande viscosité. (J'appelle ces tensions des tensions mécaniques). En effet, une fois atteint l'équilibre de température dans la masse du verre, on ne voit aucune raison qui puisse provoquer une variation des tensions mécaniques, conduisant à une déformation de surface.

Pour trancher la question, j'ai étudié la distribution de ces tensions dans un échantillon et j'ai comparé avec la déformation qui se produit soit sous l'influence d'une variation de température, soit spontanément dans le temps. J'ai constaté que la distribution des tensions est presque rigoureusement de révolution autour de l'axe de l'échantillon. Par contre, la déformation de surface comporte une direction suivant laquelle elle est maximum — et une autre suivant laquelle elle est presque nulle.

J'ai retrouvé les mêmes particularités en regardant la distribution des indices dans les échantillons précédemment étudiés du point de vue déformation des

surfaces. Les deux phénomènes s'accordent parfaitement, en montrant les mêmes directions privilégiées : la ligne de déformation nulle correspond à celle d'égal indice ; la ligne de déformation maximum est celle le long de laquelle la variation de l'indice est la plus forte. En même temps nous voyons que l'échantillon refroidi sans soins spéciaux n'est pas homogène. Cette hétérogénéité est provoquée par la différence de température existant au cours du refroidissement dans la masse du verre, à cause de sa viscosité élevée et de sa mauvaise conductibilité. L'état du verre lui-même est donc différent d'un point à l'autre. L'explication est confirmée par le fait que la direction suivant laquelle l'indice varie le plus est celle dans laquelle le courant d'air arrivait sur l'échantillon.

Reste à vérifier si les indices dans un verre trempé varient aussi avec le temps. Pour cela un plateau dont la distribution d'indices est analogue à celle du plateau que nous venons de décrire, a été laissé sans être soumis à aucun traitement thermique. L'indice en différents points de sa surface était mesuré de temps à autre. J'ai vérifié ainsi que l'indice varie avec le temps et j'ai pu établir empiriquement la loi de cette variation (formule 2) :

$$n = n_{\infty} - (n_{\infty} - n_{\min}) e^{-\beta t}.$$

La variation d'indice pour un verre donné est d'autant plus lente que sa valeur initiale est plus élevée.

J'ai observé, sans pouvoir d'ailleurs l'expliquer, que la variation décrite est bien plus rapide si au cours de l'expérience on fait varier la température de quelques dizaines de degrés, par exemple entre 20° et 100° C.

L'étude de l'indice, comme celle de la déformation des faces, conduit donc à chercher une explication des phénomènes observés, en dehors de la théorie des tensions mécaniques.

J'ai supposé qu'elle peut être fournie par l'existence des deux états limites du verre : un α stable à froid, l'autre β stable à chaud.

La possibilité de l'existence de ces deux états limites ayant été suggérée par différents auteurs, et Lebedeff ayant tiré de cette hypothèse les premières conséquences pratiques, j'ai d'abord repris ses expériences.

J'ai vérifié que :

1° L'état du verre pris à la température ambiante dépend de la température θ , à partir de laquelle il a été refroidi brusquement. Cet état était caractérisé dans mes expériences, par les valeurs de l'indice de réfraction et du coefficient de dilatation :

2° Il existe deux états limites : l'état α que l'on obtient lorsque θ est une température quelconque inférieure à la valeur θ_{α} , caractéristique pour un verre donné ; l'état β que l'on obtient lorsque θ est une température quelconque supérieure à la valeur θ_{β} également caractéristique pour un verre donné.

3° Lorsque θ est compris entre θ_α et θ_β , le verre est dans un état intermédiaire entre l'état α et l'état β .

Dans ces expériences les tensions mécaniques n'interviennent pas : j'ai utilisé les échantillons qui en étaient initialement dépourvus et comme je suis toujours restée au-dessous du point de ramollissement, les tensions mécaniques n'ont pas pu prendre naissance. D'ailleurs j'ai mis en évidence la variation d'indice due aux tensions mécaniques seules et vérifié que cette variation est bien plus petite que la précédente.

En étudiant différents verres, j'ai remarqué qu'il existe une relation entre la variation totale d'indice $\Delta n = n_\alpha - n_\beta$ et la température θ_β à partir de laquelle β seul est stable. En prenant les valeurs relatives aux différents verres, j'ai constaté que Δn augmente avec θ_β et j'ai tracé la courbe $\Delta n = f(\theta_\beta)$, qui est une courbe en S.

Enfin on a vu plus haut que l'indice varie spontanément avec le temps sans que les conditions extérieures changent. Le fait que la variation d'indice aux différents points de la surface du verre, quoique les valeurs initiales diffèrent, obéit toujours à la même loi, prouve que toutes ces évolutions partielles ne représentent que des phases différentes d'un même phénomène. Il faut donc supposer qu'à la température ordinaire seul l'état α est stable et peut subsister indéfiniment. L'état β et les états intermédiaires laissés à eux-mêmes varient spontanément en tendant vers α .

Cette transformation est, d'après la formule donnée plus haut, d'autant plus lente que l'état initial est plus proche de α . Il en résulte que, à mesure que le verre se transforme, il devient de plus en plus homogène : ce qui a été confirmé par l'étude directe de la position de l'échantillon sur la courbe de recuit.

Le fait que l'état du verre trempé varie spontanément, joint à son hétérogénéité, suffit pour expliquer tous les phénomènes de la trempe.

D'abord, ainsi que nous l'avons vu, l'état du verre étant différent en divers points de sa masse, les coefficients de dilatation sont également différents. Lorsque la température varie, les diverses parties du verre se dilatent ou se contractent de manières différentes. Donc les surfaces du verre trempé se déforment lorsque la température varie.

Ensuite l'hétérogénéité constatée engendre elle aussi des tensions. Les dilata-tions en différents endroits étant différentes, il est évident que les tensions sont engendrées lorsque la température varie. Mais elles peuvent aussi naître sans qu'aucun agent thermique agisse, simplement du fait de l'évolution spontanée de β et des états intermédiaires vers α . En effet, à mesure que cette transformation se poursuit, le volume spécifique du verre change, puisqu'il est différent pour chaque état. Comme le verre n'est pas homogène, ce changement est variable d'un point à un autre du verre : des tensions naissent donc, qui expliquent la

variation de la surface d'un verre trempé à la température constante et l'éclatement spontané de ce verre constaté dans certains cas.

Ayant ainsi donné une explication des défauts présentés par un verre trempé, j'étais tout naturellement conduite à chercher comment il faut effectuer le recuit pour éviter ces défauts.

D'abord il fallait s'attendre à ce que la suppression des tensions mécaniques seules ne soit pas suffisante.

J'ai pu vérifier ce fait sur un verre employé dans les lampes de T. S. F., qui, tout en étant dépourvu de tensions, éclatait à l'usage. Des mesures m'ont prouvé qu'il était en un état très voisin de β .

Pour plus de certitude, j'ai préparé moi-même un verre qui, à la température ambiante, était presque dépourvu de tensions, mais dont l'état était néanmoins très proche de β : ce verre présente tous les inconvénients d'un verre trempé. En particulier j'ai vérifié directement encore une fois qu'il varie spontanément avec le temps.

Donc, pour éviter les inconvénients de l'hétérogénéité du verre, il ne suffit pas de se guider sur la disparition des tensions au cours du recuit. Pour trouver comment opérer dans ce cas, j'ai entrepris une étude plus attentive du domaine de transformation.

La question la plus importante à élucider est celle de l'existence même du domaine de transformation, puisque dans la littérature on parle presque exclusivement de point de transformation. La réponse à cette question m'a été fournie par deux expériences.

La première consistait à tracer les courbes de recuit avec des vitesses de chauffe différentes (pp. 61 à 63, fig. 27). J'ai constaté que la pente de la branche descendante est, jusqu'à une certaine limite, d'autant plus petite que la vitesse de chauffe est elle-même plus petite. Or, l'existence d'un point de transformation exige évidemment que cette pente soit infinie quelle que soit la vitesse de chauffe.

La deuxième, plus directe encore, consistait à prouver que dans un certain domaine de températures (à pression constante) les états intermédiaires entre α et β peuvent exister en équilibre. Pour le voir, j'ai placé à des températures que je présumais appartenir au domaine de transformation, des couples d'échantillons : un en α , l'autre en β . S'il existait un point de transformation, un de ces échantillons, et un seulement, devrait varier — quelle que soit la température. Si, au contraire, il existe un domaine de transformation — c'est-à-dire si dans un certain domaine de températures l'état d'équilibre du verre est autre que α ou β et diffèrent pour chaque température de ce domaine — alors les deux échantillons doivent varier et tendre vers une même limite, qui représente cet état d'équilibre.

C'est cette dernière éventualité qui est confirmée par l'expérience (pp. 63 à 67, fig. 28) qui démontre ainsi l'existence du domaine de transformation. Du

même coup, on peut dire que α et β ne sont pas deux variétés allotropiques, le passage dans ce dernier cas étant toujours caractérisé par l'existence du point de transformation.

Le domaine de transformation paraît posséder deux propriétés générales :

1° Il semble que l'étendue du domaine de transformation soit sensiblement indépendante du verre, cet intervalle étant de 110° à 120° C.

2° Il semble que le rapport entre la variation totale d'indice Δn et le temps τ qu'un échantillon en β met pour se transformer en α est indépendant du verre :

$$\frac{\tau}{\Delta n} = \text{constante.}$$

(Ces propriétés n'étant vérifiées que sur deux verres seulement, ne peuvent pas être regardées comme certaines et sont données à titre d'indication).

En utilisant les données de la dernière expérience, j'ai pu établir les résultats suivants :

1° Les lois suivant lesquelles les états α et β tendent vers un même état d'équilibre sont :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \alpha & n = n_0 + (n_\alpha - n_0)e^{-Dt} \\ \text{pour } \beta & n = n_0 - (n_0 - n_\beta)e^{-Bt}; \end{array} \quad (\text{p. 69, formules (4) et (5)}).$$

L'indice d'équilibre n_0 et les constantes B et D sont fonctions de la température et de la pression. La loi de variation de l'état β et des états intermédiaires, à la température ordinaire trouvée plus haut, n'est qu'un cas particulier de la deuxième formule, dont elle se déduit en posant $n_0 = n_\alpha$ et en donnant à B la valeur correspondant à la température ambiante.

2° Résultat le plus important, j'ai pu étudier en détails le temps de l'établissement de l'équilibre en fonction de la température pour un échantillon initialement en α et pour celui initialement en β (pp. 74 à 77). On constate que pour ce dernier le temps croît uniformément lorsque la température diminue, en partant évidemment de zéro pour la température θ_β , pour laquelle β seul est stable. Pour l'état α , le phénomène est plus compliqué : le temps d'établissement d'équilibre part de zéro pour θ_α , température à laquelle α existe seul, passe par un maximum et décroît de nouveau pour revenir à zéro pour θ_β . Donc à la température θ_β , le passage de α en β est pratiquement instantané. L'explication de cette allure semble résulter de l'action simultanée de deux facteurs : la différence entre l'état initial et l'état final à atteindre d'une part, la viscosité d'autre part. Lorsque la température change, les actions de ces deux facteurs sur la vitesse de transformation sont concordantes pour un échantillon initialement en β , tandis qu'elles se contrarient pour un échantillon initialement en α .

3° J'ai tracé la courbe de l'indice d'équilibre en fonction de la tempéra-

ture (fig. 33 *a* et *b*). Cette courbe n'est pas autre chose que la partie descendante de la courbe du recuit, avec cette particularité qu'elle ne correspond pas à une vitesse constante de chauffe ou de refroidissement : à chaque température l'échantillon doit être maintenu pendant le temps nécessaire pour qu'il prenne son indice d'équilibre.

Par cette méthode directe j'ai obtenu déjà la courbe en question dans une expérience précédente (fig. 27). Je l'appelle « la courbe d'équilibre ».

En possession de ces résultats, j'ai pu expliquer l'influence de la vitesse de chauffe ou de refroidissement sur la transformation de l'échantillon. Si on ne suit pas la courbe d'équilibre, c'est-à-dire si on change la température trop rapidement, le verre n'a pas le temps de se transformer et de prendre l'état qui correspond à la température : il est en retard sur cette température. Dans le cas de la chauffe (passage $\alpha \rightarrow \beta$), son indice est donc plus fort que l'indice d'équilibre ; dans le cas du refroidissement (passage $\beta \rightarrow \alpha$), il est au contraire trop faible.

Par conséquent toutes les courbes de chauffe sont situées au-dessus de la courbe d'équilibre et toutes les courbes de refroidissement au-dessous : la courbe d'équilibre est la courbe limite des régions de chauffe et de refroidissement. Elle est la seule qui puisse être parcourue indifféremment dans les deux sens $\alpha \rightarrow \beta$ ou $\beta \rightarrow \alpha$.

L'influence du retard de l'état du verre sur la température est d'ailleurs toute différente suivant qu'on chauffe un échantillon pour le faire passer en un état plus voisin de β , ou qu'on refroidit un échantillon pour que son état se rapproche de α . En effet, dans le premier cas on arrive dans la région voisine de θ_β , où le temps de transformation dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ est de plus en plus petit : le verre rattrape la température ; toutes les courbes de chauffe passent par un même point B correspondant à la température θ_β , pour laquelle la transformation d'un état quelconque en β est instantanée. Pour ce point j'ai conservé le nom de point de transformation. Dans le cas du refroidissement, la vitesse de transformation dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ baisse de plus en plus et le retard de l'indice du verre sur la température s'accroît, du moins tant qu'on se trouve dans le domaine de transformation.

On voit que le passage dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ peut se faire à une vitesse arbitraire (puisque au point θ_β la transformation est pratiquement instantanée). Au contraire, le passage dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ demande un minimum de temps et les considérations précédentes montrent que ce minimum est atteint quand on suit la courbe d'équilibre.

Ceci indique donc la méthode suivant laquelle doit être conduit le recuit du verre pour éliminer l'hétérogénéité en un minimum de temps.

Pour préciser, il faut trouver la loi suivant laquelle doit varier, pendant le recuit, la température en fonction du temps.

J'ai indiqué, en partant des courbes d'établissement d'équilibre, la méthode générale pour obtenir cette loi. Toutefois un calcul effectif exige la connaissance

de la constante B [de la loi d'établissement d'équilibre. formule (4)] en fonction du temps.

A la fin de ce travail, j'ai indiqué les résultats qualitatifs de quelques expériences rapides, résultats qui montrent que la transformation dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ à une température fixe est d'autant plus rapide que la pression à laquelle est soumis l'échantillon est plus grande (1). Au contraire la pression n'a aucune influence sur un verre en état α maintenu à une température $\theta = \theta_\alpha$, verre qui est donc en état d'équilibre.

(1) Ce qui prouve, entre autres, que la constante D de la formule (5) est une fonction de la pression.

APPENDICE

[1] MÉTHODE DES FRANGES

La méthode des franges consiste à observer les franges d'interférence d'égale épaisseur données par le coin d'air compris entre une surface étalon de forme connue et la surface étudiée. La forme de cette dernière peut être déduite de l'aspect des franges par les méthodes classiques (1).

Toute déformation de la surface étudiée se traduit par un changement de la forme des franges et peut ainsi être suivie à chaque moment.

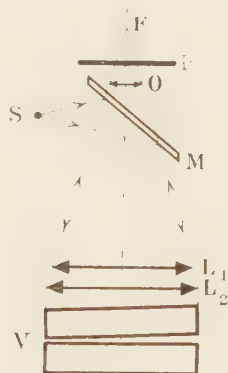


Fig. 37.

- V — les deux plateaux formant le coin d'air.
- L_1 et L_2 — système des lentilles de foyer F.
- S — source lumineuse.
- M — lame plane-parallèle, inclinée à 45°.
- O — objectif d'un appareil photographique.
- P — plaque sensible.

Le système optique destiné à observer les franges est représenté sur la figure 37, qui se passe d'explications.

La longueur d'onde de la lumière monochromatique employée était de 4 358 Å.

(1) Voir « Travaux Pratiques de l'Institut d'Optique », pp. 27-31. Dans notre cas, la surface de référence et la surface à étudier étaient planes.

[2] ÉTUVE-THERMOSTAT.

DESCRIPTION GÉNÉRALE. — L'étuve-thermostat, dont la coupe est représentée sur la figure 38, se compose de trois enveloppes coaxiales 1, 2, 3 en tôle d'acier, l'ensemble étant fermé par le couvercle C. L'enceinte intérieure E reçoit le plateau V de verre à étudier, ainsi que le système optique L. Un regard O pratiqué dans le couvercle permet l'observation. L'enceinte E est chauffée par une résistance R en maillechort, enroulée en spirale autour du cylindre 1 et plongée dans l'huile contenue entre les enveloppes 1 et 2. Cette résistance aboutit aux bornes B.

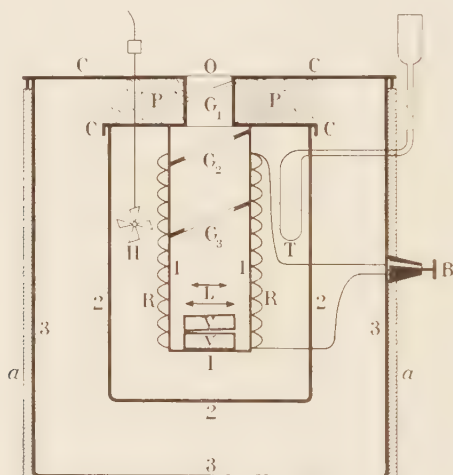


FIG. 38.

Un agitateur à hélice H actionné par un moteur électrique uniformise la température de l'huile. Le thermomètre à mercure T sert au réglage de température décrit plus loin. L'espace entre les enveloppes 2 et 3 est rempli d'air servant de calorifuge et l'isolement thermique est assuré en outre par une feuille d'amiante A, qui entoure le cylindre 3. Toujours dans le même but d'isolement thermique, le couvercle C est rembourré de papier P et le regard d'observation fermé par trois glaces G_1 , G_2 , G_3 . Ces glaces sont inclinées légèrement par rapport au plan des franges, pour éviter les réflexions nuisibles.

MESURE DES TEMPÉRATURES. — La température dans l'enceinte qui contient les verres à étudier est mesurée par deux couples thermoélectriques (cuivre-constantan), dont un mesure la température de l'air de l'enceinte E, tandis que l'autre est mis en contact avec le verre étudié. Le shunt du galvanomètre auquel ces couples sont reliés est choisi de manière qu'une variation de température de

100° corresponde à une élévation du spot de 300 mm ; on peut donc apprécier facilement 0,1. La température de l'huile est mesurée par un thermomètre à mercure d'un type courant.

RÉGULATION DE TEMPÉRATURE. — La résistance R est calculée de manière que la température de l'huile atteigne 100° C au bout de 20 minutes de chauffe lorsque les bornes B sont reliées directement au secteur. On peut diminuer cette vitesse de chauffe en intercalant entre B et le secteur un rhéostat. En agissant sur le courant de chauffage i , on peut également changer la température du four et assurer la constance de celle-ci au cours d'une expérience.

Le principe de fonctionnement du régulateur automatique prévu à cet effet est représenté sur la figure 39. L'organe qui actionne le régulateur est un thermomètre à mercure T , dont le réservoir est plongé dans l'huile du four. Ce thermomètre porte deux contacts formés par des fils de platine. Un de ces contacts C est fixe

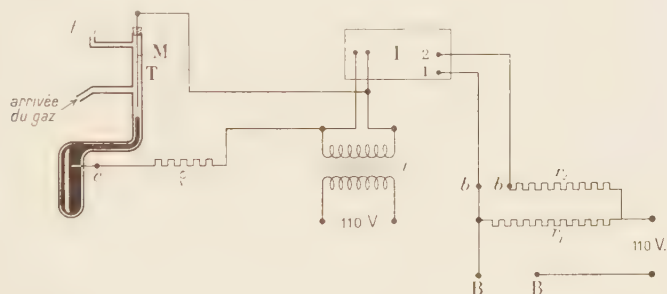


FIG. 39.

Le courant dans r_1 est $i_1 = 15$ ampères.
 „ „ „ r_2 est $i_2 = 5$ ampères.

B B — bornes du four.

et plongé en permanence dans le réservoir de mercure. Le deuxième fil de platine M peut coulisser dans le tube capillaire du thermomètre. Ceci permet d'agir sur la température à laquelle le niveau du mercure vient toucher ce contact mobile et actionne ainsi le relais à mercure I en court-circuitant à travers la résistance r_2 le transformateur t qui l'alimente. Le relais ouvre le contact entre 1 et 2, met ainsi hors circuit la résistance r_2 et par conséquent diminue le courant de chauffage i . La température dans le four baisse, le contact en M s'ouvre et le cycle recommence. Pour éviter l'oxydation du niveau de mercure par l'étincelle de rupture entre ce niveau et la pointe M , on établit dans le capillaire du thermomètre une circulation de gaz d'éclairage (arrivée par la tubulure inférieure, sortie par la tubulure supérieure, où il alimente une petite flamme f).

Ce système de régulation permet de maintenir la température de l'huile cons-

tante à $0^{\circ},5$ près si les résistances r_1 et r_2 sont choisies convenablement (1). Grâce à l'action régulatrice de la masse d'air que contient l'enceinte, sa température ne varie que de $0^{\circ},1$.

* * *

A part ce thermostat-étuve, j'ai utilisé un thermostat simple, composé d'un récipient à double paroi, le tout protégé par une couche d'amiante. Ce thermostat servait à garder les verres à la température ordinaire en les mettant à l'abri des variations accidentelles de celle-ci : variations provoquées par la présence des opérateurs dans la pièce, variations diurnes, etc.

[3] RÉFRACTOMÈTRE DE HAUTE PRÉCISION

Les appareils employés couramment pour une mesure rapide d'indice de réfraction, tels que les réfractomètres de Pulfrich et d'Abbe, exigent que l'échantillon à mesurer soit appliqué contre un prisme de référence et s'y trouvent les deux surfaces superposées parfaitement parallèles. Or il n'en est pas ainsi : elles forment toujours un petit angle φ .

La direction du rayon émergent étant fonction de cet angle, la lecture finale comporte une erreur d'autant plus grande que φ est plus grand : la valeur de φ limite ainsi la précision des mesures.

Le réfractomètre que j'ai utilisé (2) met à profit les mêmes phénomènes que les deux appareils mentionnés ci-dessus : la réfraction limite et la réflexion totale ; il exige, de même, que l'échantillon à mesurer soit appliqué contre un prisme de référence, mais il est conçu de manière que l'angle φ entre les surfaces n'influe pas sur la mesure finale d'indice.

Cette indépendance de la position relative du prisme de référence et de l'échantillon à mesurer a été obtenue par un éclairage symétrique des deux côtés de l'appareil. On a donc des rayons émergents des deux côtés, et le calcul de l'indice se fait en fonction de l'angle que font entre eux les deux rayons. Un déplacement de l'échantillon à mesurer par rapport au prisme de référence influe sur l'inclinaison respective de chacun des rayons émergents, mais l'angle qu'ils font entre eux reste constant. Un calcul approprié de l'angle du prisme de référence permet, par une réflexion totale sur ses faces, de diriger ces deux rayons vers sa base, et un choix convenable de son indice N , de le ramener simultanément dans une même lunette munie d'un micromètre ; un simple mouvement de ce dernier

(1) Ce choix détermine l'intervalle du temps qui sépare l'ouverture du relais de sa fermeture et l'amplitude de variation de i . Cette dernière dépend en outre de la sensibilité du thermomètre et du relais, ainsi que de l'inertie de ce dernier.

(2) Voir *Revue d'Optique*, 16 (1937), 267-272.

permet de mesurer l'angle entre les rayons émergents. Aucun mouvement de la lunette de visée n'est nécessaire, ce qui augmente encore la précision des mesures.

Soit P le prisme de référence, d'indice connu N; E l'échantillon, dont l'indice n est à mesurer; S_1 et S_2 les deux sources lumineuses. Deux conditions doivent évidemment être remplies par N et n :

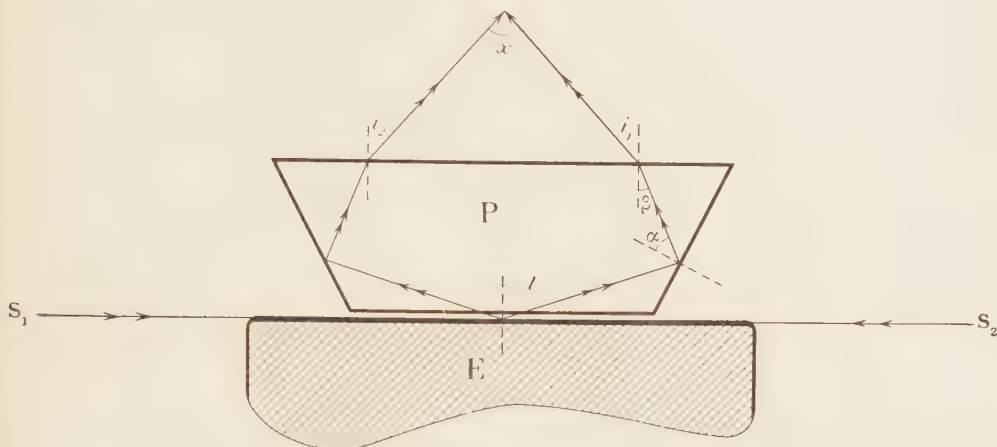


FIG. 40.

1° $N > n$, comme dans tous les appareils utilisant la réfraction limite et la réflexion totale ;

2° $N - n \leq \epsilon$, ϵ étant une valeur limite imposée par la lunette d'observation. En effet l'angle entre les rayons émergents augmente avec ϵ et sa grandeur est limitée par le champ de la lunette micrométrique.

La figure 40 montre la marche des rayons dans ce dispositif, en supposant d'abord parallèles les faces adjacentes du prisme et de l'échantillon à étudier ($\varphi = 0$).

Soit A l'angle du prisme; nous appelons γ l'angle à sa base (on a $\gamma = 90^\circ - \frac{A}{2}$); l , l'angle de la réfraction limite; α , l'angle de la réflexion totale sur le côté du prisme; β , l'angle d'incidence sur la base; i , l'angle d'émergence.

On trouve alors :

$$(1) \quad n = \sin 2\gamma \sqrt{N^2 - \sin^2 i} - \sin i \cos 2\gamma.$$

Dans la pratique, on n'utilise pas cette formule, mais on profite de simplifications, que l'on peut faire en choisissant judicieusement N et A. Nous avons vu que la limite supérieure de l'indice n susceptible d'être mesurée par notre dispositif est

$n = N$. La limite inférieure correspond à $i = 0$. Dans ce dernier cas, la formule (1) se simplifie beaucoup et donne :

$$(1') \quad n_0 = N \sin 2\gamma.$$

Supposons déterminée cette valeur n_0 ; les autres indices n que nous pourrions mesurer avec le même prisme de référence sont voisins de n_0 (i petit), puisqu'ils doivent tous satisfaire à la condition $N - n \leq \epsilon$. Nous allons donc déterminer la valeur non pas de n , mais de :

$$\Delta n = n - n_0.$$

Cette valeur est donnée par la formule (2), obtenue en différenciant (1) :

$$(2) \quad dn = -\cos 2\gamma \cos i \, di - \frac{2 \sin 2\gamma \sin i \cos i \, di}{2 \sqrt{N^2 - \sin^2 i}},$$

ou, pour $n \approx n_0$, $i \approx 0$, simplement :

$$(2') \quad dn = -\cos 2\gamma \cos i \, di.$$

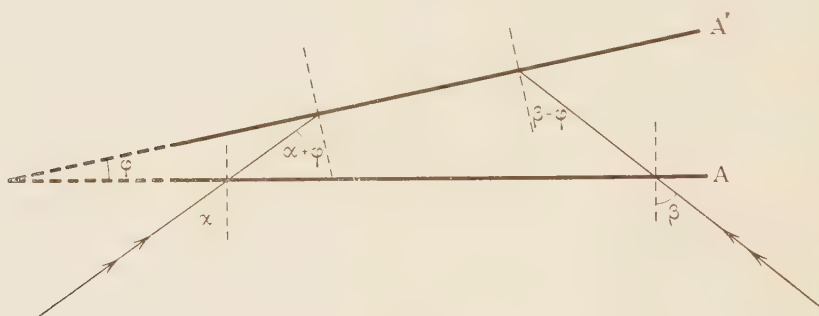


FIG. 41.

A — position de la surface étudiée dans le calcul.
A' — position réelle de cette surface.

La mesure elle-même ne porte pas sur l'angle i , mais sur l'angle X que font entre eux les deux rayons émergents. Dans le cas actuel (parallélisme exact des faces adjacentes du prisme de référence et de l'échantillon à mesurer : $\varphi = 0$), on a :

$$i_1 = i_2 = \frac{X}{2}.$$

Dans le cas général (φ quelconque) :

$X = i_1 + i_2$, mais $i_1 \neq i_2$; l'avantage de l'appareil réside précisément dans le fait que la variation de φ affecte séparément i_1 et i_2 , mais laisse invariable leur

(1) Il résulte d'ailleurs des considérations d'angles que $A = l$.

somme. En effet si l'angle d'incidence d'un rayon sur la face du prisme augmente de φ , l'angle d'incidence de l'autre diminue de la même quantité, d'où la conservation de l'angle entre les deux (fig. 41).

Nous avons vérifié expérimentalement qu'il en est bien ainsi en changeant la position du prisme par rapport à l'échantillon.

Un choix judicieux de n_0 et N permet de faire les mesures d'indice dans la région délimitée par ces deux valeurs avec une précision égale à $1 \cdot 10^{-6}$ (les conditions de constance de température et de pression étant réalisées).

Les mesures d'indice sont aussi rapides et faciles qu'au moyen des réfractomètres de Pulfrich et d'Abbe. La méthode exige que l'échantillon à mesurer ait une surface plane et que les bords de ce plan tournés vers les deux côtés éclairés ne soient pas trop mal définis, sans toutefois présenter nécessairement une arête vive, comme il le faut avec l'appareil Pulfrich.

Le micromètre employé est un micromètre ordinaire Bouty, avec tambour divisé en 100 parties. Un tour complet correspond à un angle de $14'48''$, donc une division vaut $8''/9$. Avec un peu d'habitude on apprécie facilement le dixième de division ; les plus petites valeurs mesurables sont alors :

$$\begin{aligned} di &= 0'',9 \\ dn &= 1,5 \cdot 10^{-6} \quad (1) \end{aligned}$$

Par simple déplacement du prisme de référence le long de la surface, on peut étudier facilement les variations d'indice existantes.

Pour étudier la variation d'indice d'un plan de 12 cm de diamètre d'un borosilicate-crown H-360, nous avons choisi : $n_0 = 1,522$; $N = 1,625$; ce qui donne $A = 69^\circ 30'$, pour satisfaire aux conditions de validité de la formule (1').

[4] INTERFÉROMÈTRE

DESCRIPTION. — J'ai utilisé l'interféromètre de Michelson ⁽²⁾ à faisceaux séparés. Si on introduit sur le trajet d'un des rayons interférents un plateau de verre non homogène du point de vue indice, la perturbation apportée n'est pas partout égale, même si les faces du plateau sont plan-parallèles. Dans ce dernier cas et si, en absence de l'échantillon, l'interféromètre était réglé à la teinte plate, la forme des franges indique la distribution de l'indice dans la masse du verre : chaque frange représente une ligne d'égal indice, qui est l'indice moyen pour l'épaisseur de l'échantillon ⁽³⁾. Cette expérience, répétée pour différentes orientations

(1) Cette précision peut être augmentée en diminuant la différence entre N et n .

(2) Construit par la Société Optique et Précision de Levallois voir : Interféromètre universel du Laboratoire de Gramont, *Revue d'Optique* 9 (1930), pp. 35-49.

(3) La différence d'indice entre deux points est donnée par la formule $n - n' = \frac{k\lambda}{2ne}$ (e — épaisseur considérée ; k — nombre des franges observées entre les deux points ; λ — longueur d'onde).

de l'échantillon, permet de déterminer la disposition des surfaces d'égal indice (sans toutefois donner ces indices en valeur absolue).

La méthode décrite exige que les faces observées de l'échantillon soient parallèles avec une précision optique. La taille d'une telle lame, même de petites dimensions, est très délicate, donc coûteuse. Pour ne pas la répéter pour chaque plateau examiné, j'ai employé la méthode par immersion mise au point par M. Arnulf ⁽¹⁾.

L'échantillon de la substance étudiée est plongé dans une cuve dont deux faces opposées portent deux regards, constitués par des lames de verre à faces planes et parallèles. On remplit la cuve d'un liquide dont l'indice est égal à celui de l'échantillon (mélange de tétrachlorure et de sulfure de carbone pour le verre) et que l'on brasse soigneusement pour assurer son homogénéité : cette dernière doit être suffisante pour qu'en absence de l'échantillon l'interposition de la cuve sur un des faisceaux interférents ne détruise pas la netteté des franges.

J'ai utilisé une cuve de 20 cm d'épaisseur, ce qui donne pour la double traversée et un indice du liquide voisin de 1,5 une différence de marche de l'ordre de 20 cm entre deux rayons interférents.

PRÉCAUTIONS A PRENDRE. — Une telle différence de marche exige évidemment de grandes précautions pour que les franges soient visibles :

1° La différence de marche est ramenée au voisinage de zéro pour la raie verte du mercure par déplacement du miroir de référence. Mais les images des deux plans réfléchissants de l'interféromètre ne sont pas malgré cela confondues (à cause de l'effet optique du milieu intérieur à la cuve).

C'est pour cette raison que, la différence de marche étant voisine de 0, il est nécessaire d'avoir un faisceau bien parallèle.

2° La direction de ce faisceau doit être rigoureusement perpendiculaire au plan du miroir et la lame semi-argentée inclinée exactement à 45° pour que la partie réfléchie du faisceau soit normale au miroir de référence.

3° La lumière doit être bien monochromatique.

Le parallélisme du faisceau incident a été obtenu par l'emploi d'un collimateur d'excellente qualité ($f = 167$ cm, $d = 10$ cm, 5) ; la lumière employée était celle d'un arc à mercure, filtrée par une cuve ⁽²⁾ ne laissant passer que la raie verte $\lambda = 0 \mu,546$.

RÉGLAGE. — On règle d'abord en absence de la cuve la direction du faisceau incident et l'inclinaison de la lame semi-argentée jusqu'à la disparition des franges d'égale épaisseur. On place la cuve vide sur le trajet d'un des faisceaux de l'interféromètre et on refait le réglage précédent. On remplit alors la cuve

(1) Réunions de l'Institut d'Optique, 1932, p. 107-108.

(2) Voir Ch. Fabry, *Lumière monochromatique*, p. 14.

avec le liquide, dont on règle approximativement l'indice de réfraction à l'égalité avec le verre à étudier (1). On refait le réglage du faisceau. On place l'échantillon dans la cuve. En général on ne retrouve pas la teinte plate, l'égalité d'indice entre le verre et la solution n'étant qu'approximative. On modifie la composition du liquide jusqu'à l'apparition des franges (si le verre n'est pas parfaitement homogène) ou de la teinte plate (verre homogène).

On contrôle l'égalité de l'indice du liquide avec celui du verre en maintenant ce dernier partiellement immergé et en observant les franges situées dans le prisme compris entre une face et la tranche. Cette égalisation finale de l'indice de la solution avec celui de l'échantillon est une des opérations les plus délicates de la méthode.

La sensibilité de la méthode est en effet telle que l'on peut déceler dans la masse du verre une différence d'indice correspondant à 1 frange apparue ; l'égalisation de l'indice du liquide avec celui du verre exige donc la même précision.

[5] FOUR AVEC RÉGULATEUR DE TEMPÉRATURE

LE FOUR. — Il permet d'obtenir et de maintenir constante pendant un temps arbitraire toute température comprise entre la température ambiante et 800° C (plafond du four). C'est un four électrique à résistance, dit four à recuit. Il est soigneusement calorifugé et revêtu intérieurement d'un moufle métallique destiné à uniformiser la température.

MESURE DE TEMPÉRATURE. — J'ai utilisé un couple thermoélectrique fer-constantan, dont l'étalonnage est donné dans le tableau XII et la figure 42.

TABEAU XIII

θ	d (déplacement du spot sur l'échelle du galvanomètre)	Mode d'obtention de la température θ	
0°	0	point de fusion de la glace	
100°	5,0	— d'ébullition de l'eau	
231°,9	12,3	— de fusion de	Sn
327°,3	16,5	—	Pb
419°,4	21,0	—	Zn
558°,7	31,5	—	Sb
630°	33,5	—	Al
741°	37,5	—	Na ² B ⁴ O ⁷
801°	40,5	—	NaCl

(1) On réalise grossièrement l'égalité en regardant à l'œil nu la disparition des contours de l'échantillon, que l'on retire de la cuve une fois cette opération réalisée.

J'ai choisi le shunt du galvanomètre de manière qu'une variation de température de 600° donne une déviation de 30 cm environ sur l'échelle graduée en millimètres. On apprécie donc facilement le demi-degré.

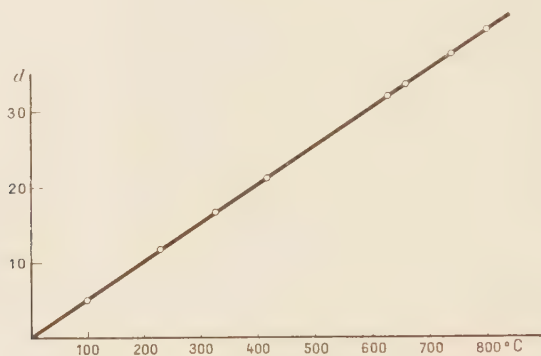


FIG. 42.

Le régulateur de température.

Ce régulateur a été construit sous la direction de M. Arnulf.

Principe de fonctionnement.

La régulation de température est assurée par un thermomètre à air (fig. 43). J'ai choisi malgré une plus grande complexité de montage le thermomètre à

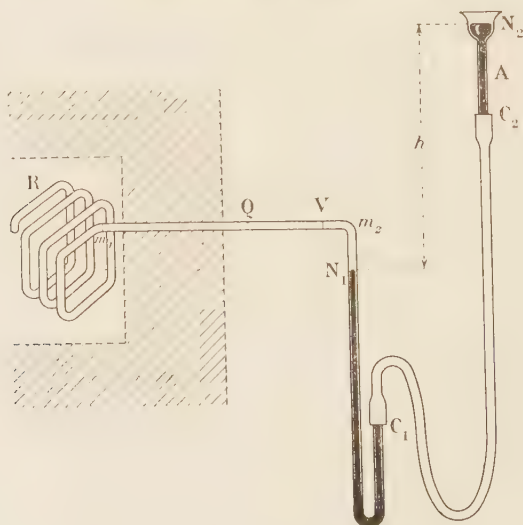


FIG. 43.

volume constant (de préférence à celui à pression constante), dans lequel le volume nuisible $m_1 N_1$ du gaz reste constant et peut être réduit au minimum.

Le réglage est obtenu en plaçant en N_1 (fig. 43) un contact que le mercure peut ouvrir ou fermer, en changeant ainsi le sens de rotation d'un moteur électrique qui entraîne le bras mobile (1) : si le contact est ouvert (niveau de mercure au-dessous de N_1), le bras monte ; s'il est fermé, le bras descend. Dans les deux cas, le niveau dans le bras fixe est ramené vers N_1 . Tant que la température reste constante, ce niveau, comme d'ailleurs le niveau N_2 du bras mobile, effectue de petites oscillations autour d'une position moyenne, comme le représentent les portions OA, BC et DE du graphique de la figure 44. Chacune de ces portions correspond à une température déterminée du four.

Si la température vient à varier, le niveau dans le bras fixe ne reviendra en N_1 que lorsque le bras mobile aura pris une nouvelle position correspondant à l'équi-

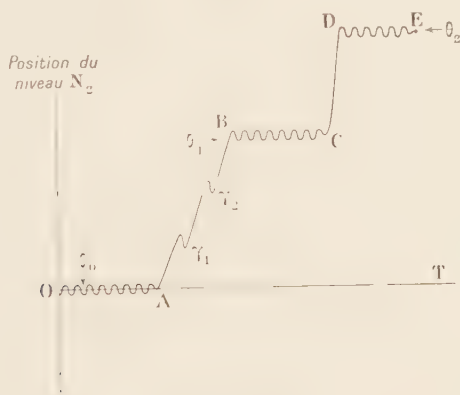


FIG. 44.

libre (2). Le passage d'une position à une autre correspond aux portions AB et CD du graphique 44 (3).

Pour maintenir la température constante, il suffit donc de placer dans le bras mobile à une hauteur déterminée (correspondant à la position d'équilibre du bras mobile pour la température maintenue constante) un contact que le mercure peut fermer ou ouvrir, en agissant ainsi sur le courant de chauffage du four et, partant, sur sa température.

(1) Bras ouvert à la pression atmosphérique.

(2) Egalité de pression entre l'air du réservoir et la colonne h de mercure.

(3) Si la vitesse de déplacement du bras mobile est supérieure à celle de variation de la température, il y aura au cours de la mise en équilibre fermeture ou ouverture du contact en N_1 , donc changement de sens de mouvement du bras (oscillations γ_1 et γ_2 sur AB). Si au contraire le bras mobile se déplace plus lentement que ne varie la température, la montée est régulière (CD du graphique).

Détails d'exécution.

LE THERMOMÈTRE. — Le réservoir R du thermomètre (fig. 43) fait en tube de silice fondue (diamètre extérieur 1 cm. 9, diamètre intérieur 1 cm. 5) affecte la forme d'une hélice carrée placée dans l'enceinte du four à l'intérieur du moufle métallique, dont elle fait le tour. La longueur utile totale du tube-réservoir est de 1 m. 50 jusqu'au coude m_1 . Le volume d'air contenu dans ce réservoir est donc de 264,9 cm³. A partir de m_1 le réservoir est prolongé par un tube capillaire m_1Q en silice fondue, traversant la paroi du four et relié par une soudure quartz-verre QV à un tube en sibor en forme de U ($V m_2 N_1 C_1$ sur la figure). Ce dernier est raccordé à un tube de caoutchouc à vide $C_1 C_2$, dont l'extrémité C_2 se termine par un récipient en verre A ouvert à l'air libre. L'ensemble, formant le tube manométrique, contient du mercure dont les niveaux sont N_1 et N_2 .

RÉGLAGE DE LA POSITION DU BRAS MOBILE. — Le niveau N_1 autour duquel oscille le mercure dans le bras fixe est marqué par la pointe P_1 (45 a). Les pointes

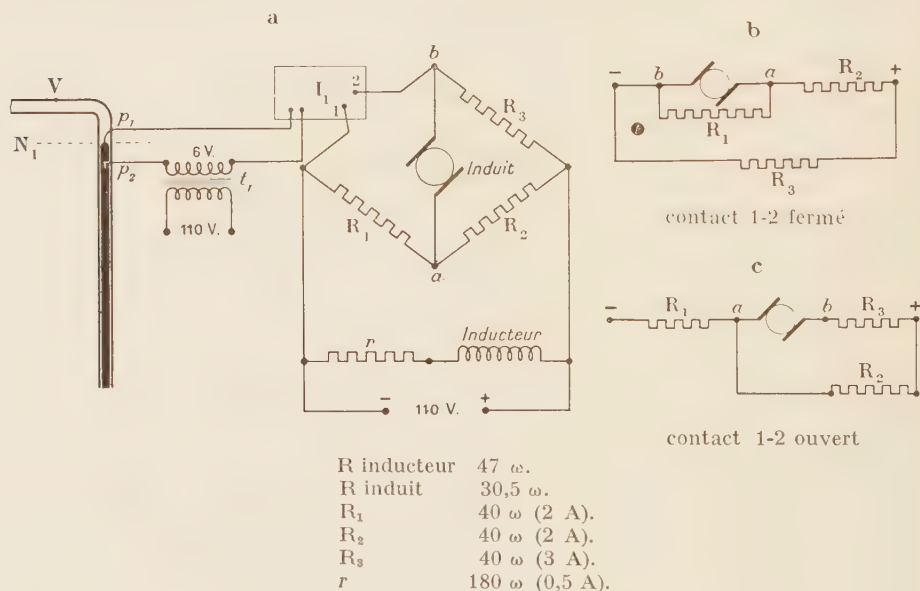


FIG. 45.

P_1 et P_2 sont placées, par l'intermédiaire d'un relais à mercure I_1 , dans le circuit d'un moteur à courant continu de 0,01 CV qui entraîne le bras mobile ; le sens du courant dans l'induit et avec lui le sens de rotation du moteur, changent sous l'action de l'ouverture et de la fermeture du courant. Le mécanisme de ce renversement résulte clairement des figures 45 b et 45 c. Dans mon dispositif le bras mobile monte quand le contact 1-2 est ouvert.

L'amplitude des oscillations du bras mobile à température fixe (graphique 44) est de 1 cm et leur fréquence de 14 par minute. La vitesse de translation est de 3 cm par minute à la montée et à la descente. La figure 46 représente la courbe

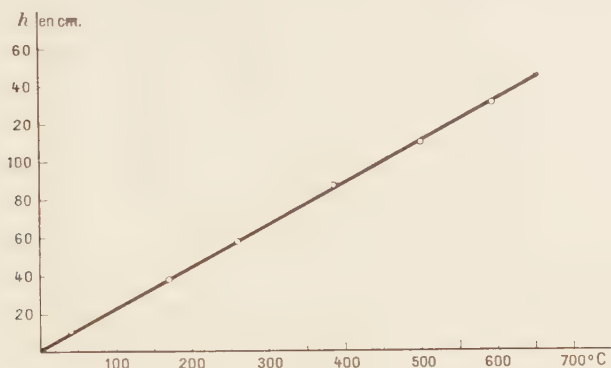


FIG. 46.

d'étalonnage de ce régulateur, c'est-à-dire la position du niveau mobile en fonction de la température, la pression initiale dans le thermomètre étant 1 atmosphère.

LA RÉGULATION DE TEMPÉRATURE DU FOUR. — Elle est basée sur le même principe que celle décrite sous le N° [2] de ce chapitre. Le mercure dans le bras mobile ouvre ou ferme le contact 3-4 (fig. 47), par l'intermédiaire d'un relais I_2 .

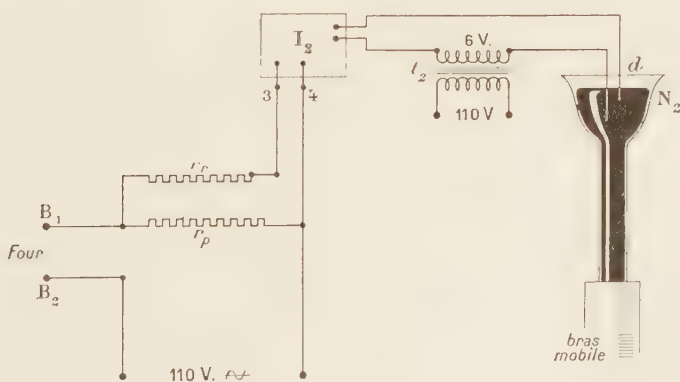


FIG. 47.

L'action de ce relais est telle que l'ouverture de contact en d correspond à la mise en circuit de la résistance d'appoint r_r , branchée en parallèle sur r_p , et la fermeture de d à la suppression de r_r .

Le courant dans le four, et avec lui la température, augmentent donc quand ce contact est ouvert et vice versa. D'où la régulation désirée.

SYSTÈME DE TRANSMISSION. — Le moteur entraîne le bras mobile du manomètre par l'intermédiaire d'un système de poulies représenté sur la figure 50, qui donne le montage général. La poulie moteur est la poulie m . Une extrémité de la corde C est fixée à la vis V solidaire de la poulie finale n_3 , vis autour de laquelle cette corde s'enroule. L'autre extrémité de C entraîne un étrier e solidaire d'une planchette L en laiton, qui supporte le bras mobile A . La planchette L coulisse sur deux cordes à piano r' et r'' , qui forment rails et la guident dans son mouvement.

DISPOSITIFS DIVERS DE SÉCURITÉ ET DE RÉGLAGE. — L'accident le plus grave serait provoqué par la pénétration du mercure dans la partie en silice fondue de l'installation. En effet, à la température à laquelle serait porté le mercure, il

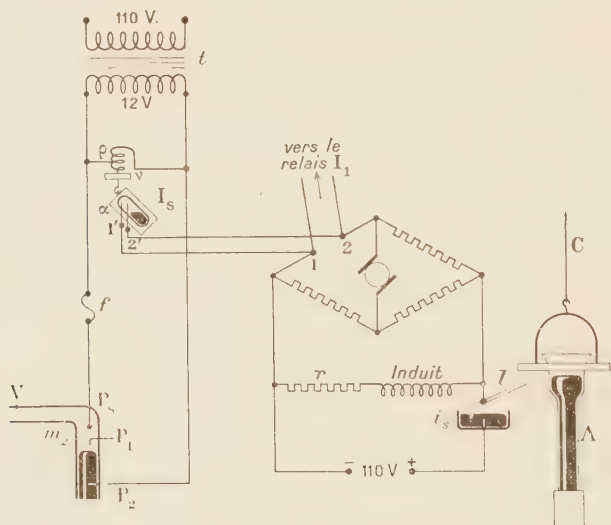


FIG. 48.

- P_1 — niveau fixe.
- P_s — niveau de sécurité.
- I_s — relais électro-magnétique.
- f — fusible dans le circuit $P_s P_2$ qui saute quand ce circuit se ferme et décourtcircuite le secondaire du transformateur t .

formerait l'oxyde jaune qui attaque fortement le quartz et provoquerait son éclatement.

Or, le souci de diminuer le volume nuisible du gaz oblige à faire monter le niveau N_1 marqué par la pointe P_1 jusqu'au voisinage immédiat du tube transversal $m_1 m_2$.

Donc une défaillance quelconque qui en maintenant le contact 1-2 (fig. 45) ouvert au delà du temps normal ferait monter trop haut le bras mobile du manomètre, entraînerait immédiatement la pénétration du mercure dans le réservoir R.

Deux dispositifs ont donc été prévus pour empêcher le mercure d'arriver en R :

1° Un dispositif électrique, qui arrête la montée du bras mobile en fermant le contact entre 1 et 2 (fig. 48) quand la fermeture normale de ce contact reste en défaut, ce qui peut avoir lieu pour deux raisons :

a) L'arrêt du secteur alternatif, ce qui actionne le relais I_1 (fig. 45) ; dans ce cas la sécurité joue quelles que soient les positions instantanées du bras mobile et du niveau N_1 ;

b) Un défaut de fonctionnement du relais I_1 ; dans ce cas le dispositif de sécurité est actionné par l'arrivée du niveau de mercure au contact de la pointe P_s qui se trouve au-dessus de la pointe P_1 .

Dans les deux cas le basculeur α du relais I_s (fig. 48) tombe et par l'intermédiaire des pointes 1' et 2' ferme le circuit du relais I_1 : le bras mobile descend. L'arrêt (1)

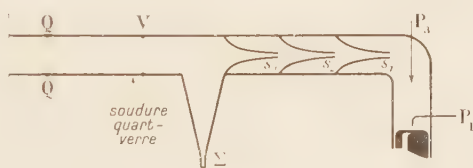


FIG. 49.

de cette descente est assuré par le bras mobile lui-même qui, étant suffisamment bas, appui sur le levier l et coupe l'interrupteur i_s (fig. 48) se trouvant dans le circuit moteur.

On voit que le dispositif décrit arrête complètement le régulateur et nécessite une remise en marche. Je l'ai choisi pour que toute irrégularité dans le chauffage du four soit immédiatement décelée : en effet une telle irrégularité fausserait les résultats de l'expérience.

2° Le deuxième dispositif de sécurité est destiné à freiner le mercure si, malgré toutes les précautions prises, il venait à pénétrer dans le tube horizontal m_2V (fig. 43). Il est formé simplement par trois pointes effilées s_1, s_2, s_3 (fig. 49) soudées à l'intérieur de la partie m_2V du tube, et tourné vers le niveau N_1 . Les

(1) Dans mon dispositif, si le moteur continue à tourner la corde C (fig. 50) une fois complètement déroulée, viendrait s'enrouler sur la vis V dans le sens contraire au sens initial et le bras mobile recommencerait à monter sans que le moteur change de sens de rotation.

gouttes qui filtrent à travers les pointes sont d'ailleurs recueillies dans un piège Σ disposé à cet effet.

RÉGLAGE DE L'ÉLEVATION MAXIMUM DU BRAS MOBILE. — Si on fermait à la

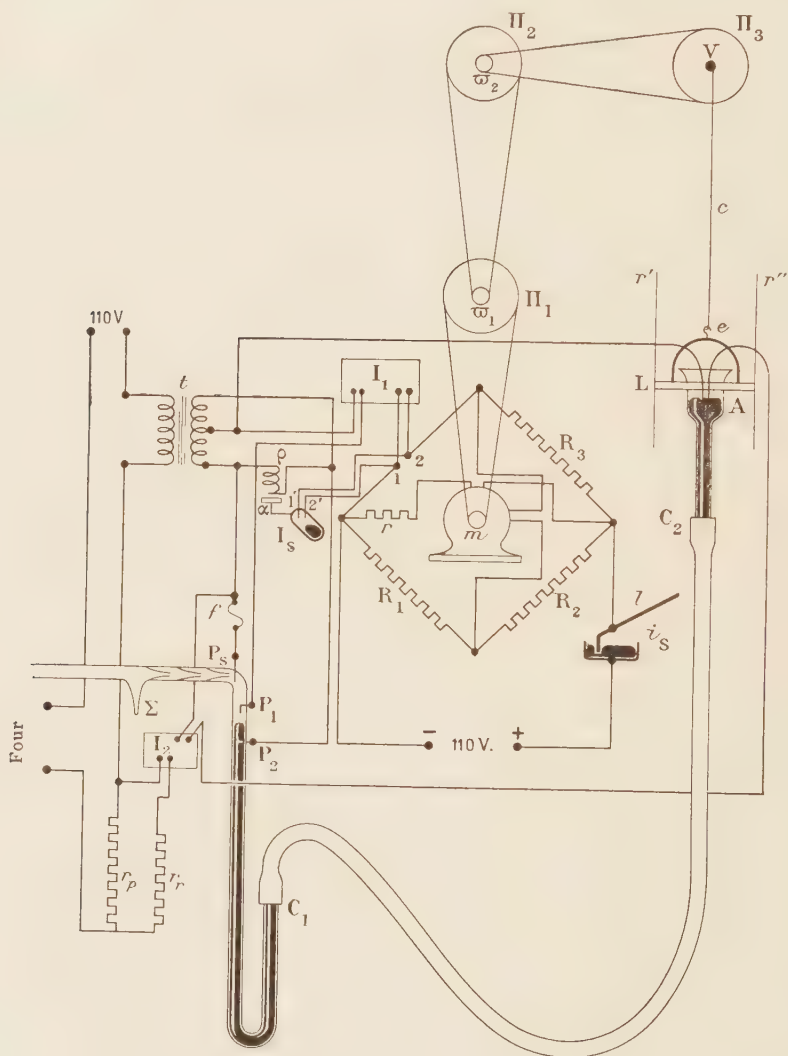


FIG. 50.

température ambiante le réservoir R contenant de l'air sous la pression atmosphérique, ce réservoir atteindrait aux températures élevées des pressions qui exigeraient des élévations gênantes du bras mobile. Il est donc commode d'avoir à la

température ambiante une pression inférieure à celle de l'atmosphère, ou ce qui revient au même d'avoir la pression atmosphérique à une température supérieure à l'ambiante.

Pour faire commodément ce réglage, on a donné au piège Σ la forme d'une pointe effilée ; au début de la première chauffe cette pointe reste ouverte ; à la température voulue on la ferme, par une simple touche de flamme.

Remarquons que la sensibilité du dispositif, c'est-à-dire le déplacement du bras mobile par degré de variation de température, est d'autant plus grande que la masse d'air dans R est elle-même plus grande. La température à laquelle on ferme R doit donc rester suffisamment basse. Dans le cas actuel elle était de 50° à 100° C.

La figure 50 donne le schéma de l'ensemble de l'installation réunissant les montages partiels des figures 45-49.

Résultats obtenus.

Avec le régulateur décrit, j'ai pu maintenir la constance de température pendant toute la durée de mes essais (jusqu'à 600 heures) mieux qu'à 1° près ⁽¹⁾, quelle que soit la température entre la température ambiante et 800° C (plafond du four).

Pour avoir une précision plus grande, il faudrait compenser les variations de la pression atmosphérique.

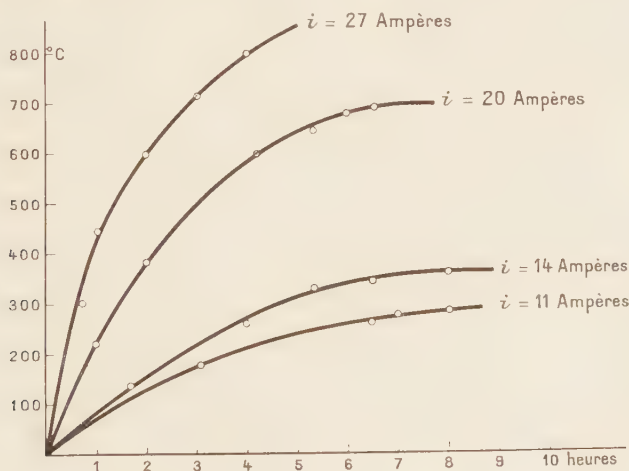


FIG. 51.

La figure 51 représente les courbes de température du four en fonction du temps pour différentes intensités du courant de chauffage (obtenues par le réglage de la résistance r_p des figures 47 et 50).

(1) Le spot du galvanomètre du couple thermoélectrique ne bougeait pas ; or 1 mm de l'échelle correspond à 2° C.

[6] *DISPOSITIF POUR LA PRÉPARATION DU VERRE EN ÉTAT β ET SANS TENSIONS*

Le refroidissement rapide a été obtenu avec du plomb fondu. On a construit pour cet essai une marmite *M* en fonte destinée à être placée dans le four et réunie avec l'extérieur d'un côté par l'entonnoir *E*, de l'autre côté par le siphon *S* (fig. 52). L'échantillon de verre à traiter est placé dans cette marmite et porté avec elle à la

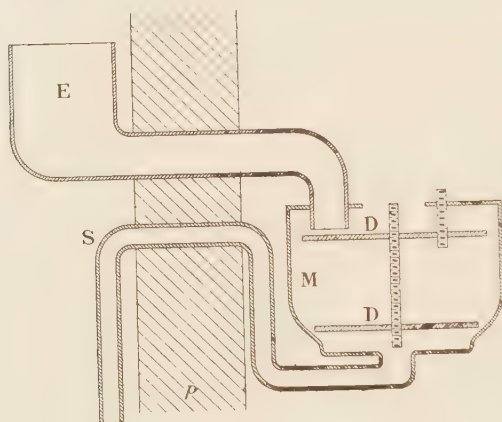


FIG. 52 a.
Dispositif destiné à siphonner le plomb.



FIG. 52 b.
Plaque *D* (destinée à empêcher le flottement de l'échantillon); vue horizontale.

température θ_β , seuil supérieur de refroidissement rapide. On maintient cette température pendant un temps suffisant pour que l'échantillon atteigne approximativement l'équilibre (2 heures environ, dans notre essai). Ce temps écoulé, on verse dans la marmite par l'entonnoir du plomb fondu à la température θ_l , limite inférieure de ce refroidissement. De cette manière l'échantillon se trouve plongé brusquement dans une température à laquelle la transformation est déjà très lente et l'état β se trouve figé. Un dispositif spécial *D* empêche le verre de flotter sur le plomb. On procède ensuite à un refroidissement rapide du four jusqu'à la température θ_l du plomb, à partir de laquelle doit commencer le refroidissement lent. Cette température atteinte, le plomb n'est plus nécessaire : on amorce le siphon et le plomb s'écoule. La suite du refroidissement peut être conduite aussi lentement qu'on le désire. Dans notre expérience la durée totale de refroidissement a été de 48 heures.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	3
HISTORIQUE	5
CHAPITRE I. — <i>Les défauts d'un verre trempé du point de vue de l'optique pratique</i>	10
Première partie : déformation des faces	10
Deuxième partie : distribution de l'indice de réfraction dans la masse d'un verre trempé	25
Troisième partie : variation avec le temps de l'indice de réfraction	29
CHAPITRE II. — <i>Hétérogénéité physico-chimique</i>	34
Première partie : courbes de recuit	36
Deuxième partie : domaine de stabilité des états intermédiaires entre α et β	57
Troisième partie : influence de la pression	84
CHAPITRE III. — <i>Récapitulation</i>	88
APPENDICE	95

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Dévittrification du verre.

Vu et approuvé :

Paris, le 26 avril 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

